

SÉRIE A, N° 879

N° D'ORDRE :

1694

# THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES  
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M. Charles DUFRAISSE

---

**1<sup>re</sup> THÈSE.** — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE LA STÉRÉOISOMÉRIE  
ÉTHYLÉNIQUE.

**2<sup>e</sup> THÈSE.** — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le *27 juin* 1921 devant la Commission d'examen

|                   |                      |
|-------------------|----------------------|
| MM. HALLER.. .. . | <i>Président.</i>    |
| PERRIN.....       | } <i>Examineurs.</i> |
| BLAISE.....       |                      |
| MOUREU.....       |                      |

---

PARIS

MASSON ET C<sup>ie</sup>, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

—  
1921





Digitized by the Internet Archive  
in 2026



SÉRIE A, N° 879

N° D'ORDRE :

1694

# THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES  
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M. Charles DUFRAISSE

**1<sup>re</sup> THÈSE.** — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE LA STÉRÉOISOMÉRIE  
ÉTHYLÉNIQUE.

**2<sup>e</sup> THÈSE.** — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le *15 juin* 1921 devant la Commission d'examen

MM. HALLER... .. *Président.*

PERRIN..... } *Examineurs.*  
BLAISE..... }

MOUREU.....



PARIS

MASSON ET C<sup>ie</sup>, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1921

# FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

*Doyen*..... MOLLIARD, *Prof.*... Physiologie végétale.  
*Doyen honoraire*.... P. APPELL.

*Profess. honoraires*.. { P. PUISEUX.  
                                   VÉLAIN.  
                                   BOUSSINESQ  
                                   BOUTY.

*Professeurs*..... { LIPPMANN ..... Physique.  
                                   E. PICARD..... Analyse supér. et algèbre supérieure.  
                                   G. BONNIER..... Botanique.  
                                   KOENIGS..... Mécanique physique et expérimentale.  
                                   GOURSAT..... Calcul différentiel et calcul intégral.  
                                   HALLER..... Chimie organique.  
                                   JOANNIS..... Chimie (Enseignement P. C. N.).  
                                   JANET..... Electrotechnique générale.  
                                   WALLERANT..... Minéralogie.  
                                   ANDOYER..... Astronomie.  
                                   PAINLEVÉ..... Mécanique anal. et mécan. céleste.  
                                   HAUG ..... Géologie.  
                                   H. LE CHATELIER. Chimie générale.  
                                   G. BERTRAND.... Chimie biologique.  
                                   M<sup>me</sup> P. CURIE.... Physique générale.  
                                   CAULLERY ..... Zoologie (Évolution des êtres organisés)  
                                   C. CHABRIÉ..... Chimie appliquée.  
                                   G. URBAIN..... Chimie minérale.  
                                   EMILE BOREL ..... Calcul des probabilités et phys. mathém.  
                                   MARCHIS..... Aviation.  
                                   JEAN PERRIN.... Chimie physique.  
                                   G. PRUVOT..... Zoologie, anatomie, physiologie compar.  
                                   MATRUCHOT..... Botanique.  
                                   ABRAHAM..... Physique.  
                                   CARTAN ..... Mécanique rationnelle.  
                                   Cl. GUICHARD.... Géométrie supérieure.  
                                   LEBESGUE..... Application de l'analyse à la géométrie.  
                                   LAPICQUE..... Physiologie.  
                                   GENTIL..... Géographie physique.  
                                   VESSIOT..... Calcul différentiel et calcul intégral.  
                                   COTTON ..... Physique théorique et physique céleste.  
                                   DRACH ..... Mathématiques générales.  
                                   Ch. FABRY..... Physique. —  
                                   CHARLES PÉREZ ... Zoologie, anatomie, physiol. comparée

LEDUC..... Physique.  
 HEROUARD..... Zoologie.  
 LÉON BERTRAND... Géologie.  
 RÉMY PERRIER.... Zoologie (Enseignement P. C. N.).  
 LESPIEAU ..... Chimie.  
 SAGNAC..... Physique (Enseignement P. C. N.).  
 RABAUD..... Biologie expérimentale.  
 PORTIER..... Physiologie.  
 BLAISE..... Chimie organique.  
 PÉCHARD ..... Chimie (Enseignement P. C. N.).

*Secrétaire*..... D. TOMBECK.

## INTRODUCTION

L'adaptation à l'expérience de la notion de carbone tétraédrique n'a pas eu la même fortune dans les divers domaines de la stéréochimie. Alors que pour certaines catégories de faits l'on a presque constamment observé un accord surprenant entre les prévisions théoriques et la réalité expérimentale, pour d'autres, au contraire, l'interprétation des expériences s'est révélée plus compliquée et n'a même pas encore reçu de forme définitive. C'est ainsi que, dans le domaine de l'isomérisation optique, il règne une concordance à peu près parfaite entre les déductions, quelques-unes même assez lointaines, de l'hypothèse primitive, tandis que, les plus graves obstacles ont surgi dès que l'on a tenté d'appliquer à l'isomérisation éthylénique les théories qui s'étaient montrées si fécondes dans le domaine de l'isomérisation optique.

De cette différence est résultée sans doute la disproportion que l'on peut constater aujourd'hui entre le nombre des travaux ayant trait à la dissymétrie moléculaire et le nombre de ceux qui concernent l'isomérisation dite géométrique : il semble que cette dernière ait rebuté la curiosité des chimistes.

Cette sorte de défaveur qu'a rencontré près des chercheurs la seconde branche de la stéréochimie doit tenir aussi à une autre cause, d'ordre pratique celle-là, sur laquelle il n'est peut-être pas sans intérêt d'insister : je veux parler de la tâche ingrate que représente la préparation des isomères éthyléniques.

L'on est saisi de la pauvreté que la bibliographie accuse en ce domaine. En 1904, époque à laquelle Werner <sup>(1)</sup> pro-

---

<sup>(1)</sup> *Lehrbuch der Stereochemie.*

céda à un recensement, le nombre des exemples connus d'isomérisie atteignait péniblement la centaine; peut-être, à l'heure actuelle, ce nombre a-t-il doublé, encore n'est-ce pas certain! On est bien loin, en tout cas, de l'interminable liste des isomères optiques!

Et ce n'est pas que la synthèse même de l'édifice moléculaire offre ici des complications spéciales. Bien au contraire! On connaît par milliers des composés éthyléniques de toute sorte, susceptibles théoriquement d'exister sous plusieurs formes stéréoisomériques.

Pourquoi donc est-il plus difficile d'obtenir des isomères éthyléniques que des isomères optiques? Les raisons principales peuvent être rangées sous deux rubriques: 1° la séparation des isomères; 2° la stabilité relative des isomères.

1° *La séparation des isomères.* — Quand une réaction a fourni le mélange des deux isomères prévus par la théorie, il faut, pour les étudier, les recueillir séparément à l'état de pureté. Mais, alors que l'on possède d'excellentes méthodes générales pour séparer les isomères optiques, rien d'analogue n'existe pour les isomères éthyléniques. Ici deux cas sont à distinguer: si les isomères sont facilement cristallisables ou donnent, comme les acides, par exemple, des dérivés simples facilement cristallisables, on isole assez aisément l'isomère le moins soluble, mais l'isomère plus soluble ne peut être isolé que par des artifices particuliers dont la mise au point exige souvent une véritable recherche systématique. Si les isomères sont difficilement cristallisables, comme c'est le cas pour les composés fondant à des températures peu élevées, le problème de la séparation se complique au point de devenir le plus souvent insoluble. La cristallisation fractionnée n'étant plus praticable, il faudrait recourir à la rectification fractionnée, malheureusement celle-ci n'est généralement pas utilisable, tant à cause du voisinage des points d'ébullition, que la de fragilité de la plupart de ces

composés. En fait, c'est dans la classe des acides, corps qui fournissent aisément toute une gamme de dérivés cristallisés, que se range la grosse majorité des isomères éthyléniques décrits jusqu'à ce jour. Et, par contre, les cas d'isomérisie décrits pour des composés fusibles à basse température sont extraordinairement rares : la plupart des composés éthyléniques gazeux ou liquides doivent être considérés comme des mélanges d'isomères en proportions indéterminées.

2° *La stabilité des isomères.* — Alors que les deux isomères optiques ont la même stabilité et se retrouvent toujours dans les mêmes proportions quels que soient les actions qui leur aient donné naissance, les isomères éthyléniques, par contre, sont inégalement stables, et souvent cette différence de stabilité est telle que les moindres actions physiques ou chimiques déterminent la disparition presque complète de l'un d'eux. Il s'ensuit que l'isomère le plus stable sera fréquemment le seul connu, et, en fait, pour un très grand nombre de composés à fonction éthylénique un seul isomère a été décrit.

Difficultés d'ordre théorique pour l'interprétation des faits connus, difficultés d'ordre pratique pour la découverte de faits nouveaux, telles paraissent être les causes principales de la lenteur des progrès de la stéréochimie éthylénique.

On conçoit dès lors tout l'intérêt qui s'attache à la description de nouveaux cas d'isomérisie : l'accumulation d'expériences variées peut seule permettre, dans l'état actuel des choses, de faire apparaître les lois générales qui régissent la stéréoisomérisie des composés éthyléniques.

Ces considérations m'ont vivement frappé au cours d'un travail que m'avait confié M. le professeur Moureu, travail ayant pour objet l'étude des propriétés de composés éthyléniques dihalogénés, —  $CX = CX$  —, obtenus par fixation de deux atomes d'halogène sur une liaison acétylénique. Ayant reconnu la possibilité de préparer ainsi certains cou-

ples d'isomères stéréochimiques, j'ai abandonné provisoirement l'étude chimique proprement dite de ces composés, pour me consacrer exclusivement à la recherche de nouveaux isomères.

Un semblable projet de travail pouvait se concevoir de plusieurs manières. On aurait pu se proposer, par exemple, d'appliquer à une série de composés différents les réactions qui se seraient révélées comme fournissant facilement les isomères attendus. On pouvait aussi s'astreindre à rechercher systématiquement les isomères inconnus de composés déjà décrits.

La première méthode avait, sans contredit, sur la seconde, l'avantage de rapporter une plus précoce moisson de faits ; sans en méconnaître l'intérêt, j'ai donné, cependant, ma préférence à la seconde, au risque de me heurter à des obstacles insurmontables. Il m'a semblé plus fécond et plus utile d'approfondir un cas particulier, plutôt que de multiplier des observations aisées, et j'ai remis à plus tard l'application à des séries nouvelles de réactions dont, chemin faisant, je pourrais reconnaître l'efficacité.

Mais ici une incertitude se présentait : sur quelle série de composés valait-il mieux faire porter ses efforts ?

Ainsi qu'on l'a vu plus haut, le groupe des acides occupe de beaucoup la plus grosse place dans le catalogue des stéréoisomères ; il m'a donc semblé préférable de m'adresser à un groupe moins favorisé. Bien que notablement moins nombreux, les hydrocarbures et leurs dérivés halogénés, nitrés ou aminés forment encore dans l'ensemble un groupe imposant. En revanche, les cétones ne figurent sur la liste que par quelques unités.

Cette lacune méritait d'autant plus de retenir l'attention que les cétones à fonction éthylénique ont été l'objet de travaux étendus : on possède, pour les préparer, d'excellentes méthodes, qui ont donné le jour aux composés les plus variés, aussi bien dans la série grasse que dans la série

aromatique. De plus, parmi les cétones éthyléniques ainsi préparées, un grand nombre sont solides à la température ordinaire, particularité favorable, comme nous venons de le voir, à la séparation des isomères.

Dans ces conditions, il m'a paru intéressant de diriger tout particulièrement mes efforts sur la série des cétones éthyléniques et d'essayer de voir pourquoi les substances de cette catégorie répugnaient à se manifester sous leurs différentes formes stéréochimiques.

J'étais d'autant mieux placé pour entreprendre cette étude que M. le professeur Moureu, dont on connaît par ailleurs les importantes découvertes dans la série des dérivés de l'acétylène, avait spécialement approfondi la préparation et les propriétés des cétones acétyléniques. Le problème pouvait ainsi être abordé par deux côtés à la fois : saturation partielle des cétones acétyléniques, soustraction de deux résidus monovalents aux cétones saturées.

Je me suis adressé tout d'abord à la benzalacétophénone  $C^6H^5 - CH=CH - CO - C^6H^5$ , composé dont on ne connaît que l'une des deux formes prévues par la théorie. C'est la recherche des isomères stéréochimiques de cette substance et de quelques-uns de ses dérivés halogénés qui fait l'objet du présent travail. Une difficulté rencontrée dans la détermination de certaines constitutions m'a conduit, en outre, à envisager le problème général de l'autoxydation des composés à fonction éthylénique.

Il m'est agréable d'exprimer ma profonde reconnaissance au Maître vénéré qui m'a prodigué ses conseils éclairés pendant l'exécution de ce travail et dont j'ai pu apprécier en tant d'occasions l'affectueuse sollicitude.

L'exposé des résultats obtenus se divisera en deux parties :

## PREMIÈRE PARTIE : Contribution à l'étude de la stéréoisométrie éthylénique.

CHAPITRE I. — L'isomérisie éthylénique des benzalacétophénones dibromées et diiodées dans la chaîne latérale.

CHAPITRE II. — Etude cristallographique de la benzalacétophénone dibromée B et de la benzalacétophénone diiodée B<sub>2</sub>.

CHAPITRE III. — Modes d'obtention, propriétés et constitution de deux benzalacétophénones monobromées dans la chaîne latérale.

CHAPITRE IV. — Recherches des stéréoisomères de la benzalacétophénone et de ses deux dérivés monobromés.

CHAPITRE V. — L'isomérisie éthylénique des styrolènes  $\omega$  bromés.

CHAPITRE VI. — Considérations stéréochimiques.

DEUXIÈME PARTIE : Sur l'autoxydation des composés à fonction éthylénique.

CHAPITRE I. — Généralités.

CHAPITRE II. — Constitution chimique et vitesse d'autoxydation des composés éthyléniques.

CHAPITRE III. — La migration électro-négative.

---

# PREMIÈRE PARTIE

---

## CONTRIBUTIONS A L'ÉTUDE DE LA STÉRÉOISOMÉRIE ÉTHYLÉNIQUE

### CHAPITRE I

#### L'ISOMÉRIE ÉTHYLÉNIQUE DES BENZALACÉTOPHÉNONES DIBROMÉES ET DIODÉES DANS LA CHAÎNE LATÉRALE

##### LA PRÉPARATION DU BENZOYLPHÉNYLACÉTYLÈNE

Avant d'entreprendre l'étude des cétones dihalogénées, il me paraît utile de donner quelques renseignements sur la préparation du produit qui doit leur donner naissance : le benzoylphénylacétylène  $C^6H^5 - C \equiv C - CO - C^6H^5$ .

*Historique de la préparation.* — Le benzoylphénylacétylène a été signalé pour la première fois par J.-V. Nef <sup>(1)</sup>. Un mode avantageux de préparation a été décrit, peu après, par MM. Ch. Moureu et R. Delange <sup>(2)</sup> : ces auteurs versaient peu à peu dans une solution éthérée de chlorure de benzoyle une bouillie de phénylacétylène sodé  $C^6H^5 - C \equiv CNa$  et d'éther anhydre.

Malgré l'intérêt de cette technique le benzoylphénylacétylène était un composé d'un accès difficile : d'une part, l'obtention du phénylacétylène, composé que ne fournit pas l'industrie, comporte une série d'opérations laborieuses, d'autre part, la préparation elle-même, est d'une conduite délicate. En particulier, le maniement du dérivé sodé du phénylacétylène n'est pas sans danger : ce corps s'enflamme, en effet, spontanément à l'air dès qu'il n'est plus mouillé

---

<sup>(1)</sup> *Lieb. An.*, t. CCCVIII, p. 276 (1899).

<sup>(2)</sup> *Bull. Soc. Chim.* (3), t. XXV, p. 312 (1901).

d'éther. Enfin, les rendements sont relativement peu élevés.

Quelques auteurs ont essayé d'obtenir la cétone acétylénique dans de meilleures conditions. S. Ruhemann et E.-R. Watson <sup>(1)</sup> ont tenté, sans succès, d'éviter la préparation du phénylacétylène. Ils ont essayé d'enlever par l'action de la potasse une molécule d'acide bromhydrique à la bromobenzalacétophénone que l'on obtient facilement à partir de la benzalacétophénone  $C^6H^5 - CH = CH - CO - C^6H^5$ . E.-R. Watson <sup>(2)</sup> a multiplié les essais dans la même voie. Nous aurons à revenir sur ces réactions dans la suite de cet exposé, voir p. 58.

F. Stockhausen et L. Gattermann <sup>(3)</sup> avaient réussi à préparer l'un des dérivés méthoxylés du benzoylphénylacétylène en faisant réagir le chlorure de l'acide phénylpropiolique sur l'anisol en présence du chlorure d'aluminium.

E.-R. Watson <sup>(4)</sup> ainsi que H. Staudinger et N. Kon <sup>(5)</sup> ont échoués dans les essais de préparation du benzoylphénylacétylène lui-même par le même procédé.

E. André <sup>(6)</sup> a montré que l'on pouvait obtenir aisément la cétone acétylénique par oxydation de l'alcool correspondant. Enfin, le même auteur <sup>(7)</sup> a réussi à établir une bonne méthode de préparation en substituant, dans le procédé de Moureu et Delange, le bromure de benzoyle au chlorure. En suivant la technique soigneusement étudiée par lui, on peut obtenir environ 65 o/o du rendement théorique, calculé d'après le phénylacétylène ayant réagi.

Malheureusement le bromure de benzoyle n'est pas fourni par le commerce et sa préparation complique le mode opératoire.

<sup>(1)</sup> *Chem. Soc.*, t. LXXXV, p. 456 (1904).

<sup>(2)</sup> *Chem. Soc.*, t. LXXXV, p. 1319 (1904).

<sup>(3)</sup> *Ber.* t. XXV, p. 3538 (1892).

<sup>(4)</sup> *Chem. Soc.*, t. LXXXV, p. 1325 (1904).

<sup>(5)</sup> *Lieb. An.*, t. CCCLXXXIV, p. 126 (1911).

<sup>(6)</sup> *Comptes Rendus*, t. CLI, p. 76 (1910).

<sup>(7)</sup> *Ibid*; p. 77 et *Thèse Paris* (1912).

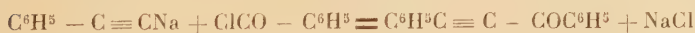
J'ai reconnu que l'on pouvait tout à la fois simplifier les manipulations et éviter l'emploi de bromure de benzoyle en se conformant aux indications suivantes :

*Technique de la préparation.* — Dans un matras muni d'un agitateur mécanique, d'un thermomètre et d'un réfrigérant à reflux, on introduit rapidement une quantité exactement pesée de sodium en fil, puis une solution de phénylacétylène dans l'éther anhydre; le phénylacétylène est employé en excès (15 o/o en plus de la théorie). La réaction



commence immédiatement et s'accélère bientôt : il convient de la modérer de temps à autre en plongeant le matras dans de l'eau froide. Quand l'effervescence tend à diminuer on cesse de refroidir, puis on termine cette première phase de l'opération en chauffant doucement à reflux. L'agitation ne doit être déclanchée que quand le fil de sodium est suffisamment désagrégré pour ne pas pouvoir s'enrouler autour de l'agitateur.

Au bout d'une heure, on plonge le matras dans un mélange réfrigérant sans interrompre l'agitation. Dès que le thermomètre marque  $-15^{\circ}$ , on introduit d'un seul coup le chlorure de benzoyle (quantité théorique + 15 o/o d'excès) mélangé avec de l'éther anhydre. On enlève aussitôt le mélange réfrigérant et on laisse la température s'élever jusque vers  $+15^{\circ}$ . La réaction



se produit rapidement et la température tend à s'élever : on évite de dépasser  $20^{\circ}$ . Quand le liquide commence à se refroidir, la réaction est terminée. On plonge de nouveau dans le mélange réfrigérant et l'on ajoute par petites quantités de l'acide acétique dissout dans l'éther anhydre (l'action de l'acide acétique est expliquée plus loin). Il se déclare tout d'abord une vive effervescence due aux parcelles de

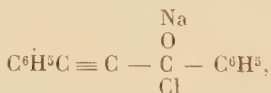
sodium qui n'avaient pas réagi, puis le tout se prend en une masse gélatineuse. On ajoute une grande quantité d'eau et l'on agite énergiquement pendant 2 heures la solution étherée avec une solution étendue de soude caustique qui détruit le chlorure de benzoyle en excès.

Par distillation, on recueille à part l'éther, puis, sous pression réduite, le phénylacétylène n'ayant pas réagi et enfin le benzoylphénylacétylène que l'on purifie par cristallisation dans l'alcool.

Voici, comme exemple, les quantités mises en œuvre dans une opération : sodium en fil, 14 g. 18, phénylacétylène, 72 g. (théorie 63 g.), dissout dans éther anhydre, 120 g., d'une part, et chlorure de benzoyle, 100 g. (théorie 86 g. 5, dissout dans éther anhydre, 100 g., d'autre part ; on recueille phénylacétylène, 19 g., benzoylphénylacétylène, 68 g., soit un rendement de 64 0/0. Il reste un résidu indistillable pesant 25 g.

Le benzoylphénylacétylène purifié fond à 49°.

La réaction ne semble pas se produire aussi simplement que l'indique l'équation ci-dessus. Une petite partie seulement de sodium se précipite immédiatement sous la forme de chlorure de sodium ; mais la majeure partie entre en solution dans l'éther sous forme de dérivé complexe que l'acide acétique détruit avec formation d'acétate de soude. C'est ce qui explique la prise en masse du liquide au moment de l'addition de cet acide. On peut attribuer au composé complexe, soluble dans l'éther, la formule



qui demande, toutefois, à être confirmée expérimentalement.

L'ISOMÉRIE ÉTHYLÉNIQUE DES BENZALACÉTOPHÉNONES DIBROMÉES  
 $C^6H^5 - CBr = CBr - CO - C^6H^5$  (1)

*Préparation.* — On traite par une solution chloroformique de brome (2 atomes) la solution chloroformique de benzoyl-phénylacétylène (1 molécule).

La fixation du brome se produit avec élévation de température et l'on obtient un mélange en proportions variables des deux dibromobenzalacétophénones stéréoisomériques, que nous désignerons par les lettres A et B.

La séparation des deux composés s'effectue par évaporation lente de leur solution dans l'éther de pétrole : on obtient ainsi des cristaux bien distincts que l'on trie à la main. On achève la purification par des cristallisations dans l'alcool.

*Analyse.* — Dosages de brome corps A :

| Poids de substance               | AgBr   | Br o/o |
|----------------------------------|--------|--------|
| —                                | —      | —      |
| 0,2751                           | 0,2817 | 43,6   |
| 0,2372                           | 0,2430 | 43,6   |
| Calculé pour $C^{15}H^{10}OBr^2$ |        | 43,7   |

Corps B :

| Poids de substance               | AgBr   | Br o/o |
|----------------------------------|--------|--------|
| —                                | —      | —      |
| 0,2513                           | 0,2574 | 43,6   |
| 0,2891                           | 0,2953 | 43,5   |
| Calculé pour $C^{15}H^{10}OBr^2$ |        | 43,7   |

*Cryoscopie.* — Corps A :

| Benzène                          | Substance | Abaissement de t. | Poids moléculaire |
|----------------------------------|-----------|-------------------|-------------------|
| —                                | —         | —                 | —                 |
| 72,65                            | 2,8435    | 0,58              | 337               |
| »                                | 5,4830    | 1,10              | 343               |
| Calculé pour $C^{15}H^{10}OBr^2$ |           |                   | 365,92            |

(1) Ch. DUFRAISSE, *Comptes Rendus*, t. CLVIII, p. 1691 (1914).

## Corps B :

| Benzène | Substance                        | Abaissement<br>de t. | Poids<br>moléculaire |
|---------|----------------------------------|----------------------|----------------------|
| —       | —                                | —                    | —                    |
| 68,0    | 2,9525                           | 0,64                 | 339                  |
| »       | 4,9045                           | 1,03                 | 350                  |
|         | Calculé pour $C^{12}H^{10}OBr^2$ |                      | 365,92               |

*Propriétés.* — Le corps A se présente sous la forme de prismes incolores, fondant à 113°-114°. Il est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool froid et l'éther de pétrole, soluble dans l'alcool chaud et divers solvants organiques.

Le corps B est constitué par des cristaux affectant la forme de pyramides le plus souvent accolées par leurs bases. Il fond à 79°-80°. Il possède une coloration jaune pâle qu'aucun traitement ne peut faire disparaître : en particulier, des essais de décoloration par le noir animal n'ont pas atténué la teinte de ce produit.

*Transmutation.* — Le corps A, fondant à 114°, se transforme partiellement en corps B par chauffage à 250° pendant deux heures. Le corps B ainsi formé peut être isolé par la méthode indiquée ci-dessus et caractérisé par l'ensemble de ses propriétés.

Le corps B ne paraît pas se transformer notablement par simple chauffage, mais, en présence d'une trace d'iode, il fournit à 250° des quantités isolables de corps A.

La lumière solaire produit la transmutation : une solution saturée de B dans divers solvants tels que l'alcool, l'éther, le benzène, etc., laisse ainsi précipiter des cristaux incolores de A, et A fournit de même, par exposition au soleil, une petite proportion de B.

Cette dernière expérience démontre que la transmutation est une réaction réversible.

L'ISOMÉRIE ÉTHYLÉNIQUE DES BENZALACÉTOPHÉNONES  
DIODÉES.



Un certain nombre d'auteurs <sup>(2)</sup> ont tenté en vain de préparer les deux formes stéréoisomériques de composés éthyléniques diodés répondant à la formule générale  $-\text{Cl} = \text{Cl}-$ . L'insuccès de ces diverses tentatives posait au sujet de cette catégorie de composés un problème théorique des plus intéressants : l'un des deux isomères est-il tellement instable qu'il faille renoncer à l'isoler ? Ou bien, contrairement à ce qui se passe généralement pour le brome, la fixation de  $\text{I}^2$  sur une triple liaison ne peut-elle fournir qu'un seul isomère ?

La solution de ce problème exigeait l'obtention préalable, dans un cas tout au moins, des deux isomères stéréochimiques. Malheureusement l'on ne possède qu'une seule voie pour aboutir au composé  $-\text{Cl} = \text{Cl}-$ , celle précisément qu'ont utilisée sans succès, les auteurs précités : fixation de  $\text{I}^2$  sur un composé acétylénique <sup>(3)</sup>.

(1) Ch. DUFRAISSE (*Comptes Rendus*, t. CLXX, p. 1262 (1920)).

(2) Citons en particulier : B. HOMOLKA et F. STOLZ, *Ber.*, t. XVIII, p. 2282 (1885) C.; LIEBERMANN et H. SACHSE, *Ber.*, t. XXIV, p. 2588 et 4112 (1891); P. BRUCK, *ibid.*, t. XXIV, p. 4118 (1891); t. XXVI, p. 843 (1893); A. PERATONER, *Gazetta*, t. XXII (2) p. 65 et p. 86 (1892); J. V. NEF, *Lieb. An.*, t. CCCVIII, p. 264 (1899); Th. C. JAMES et J. SUDBOROUGH, *Chem., Soc.*, t. XCI, p. 1037 (1907); A. ARNAUD et S. POSTERNAK, *Comptes Rendus*, t. CXLIX, p. 220, (1909); LESPIEAU et VIGUIER, *ibid.*, t. CXLVIII, p. 419 (1909), etc.

On a signalé, il est vrai, l'existence de deux isomères, dans le cas du diodéthylène  $\text{CHI} = \text{CHI}$  : mais seul l'un deux, solide à la température ordinaire (fus. 72), a été isolé à l'état de pureté [M. BERTHELOT, *Comptes Rendus*, t. LVIII, p. 977 (1864)]. La seconde substance décrite, liquide à la température ordinaire (A. Sabanejeff *Lieb. An.*, t. CLXXVIII, p. 118 (1875)), est un mélange (E. PATERNO et A. PERATONER, *Gazetta*, t. XIX, p. 580 (1889); t. XX, p. 670 (1890); G. CHAVANNE et Mlle J. Vos., *Comptes Rendus*, t. CLVIII, p. 1582 (1914) elle ne saurait donc être considéré comme le second isomère.

(3) Dans le cas des dérivés dichlorés ou dibromés correspondants, on a pu aboutir quelquefois par d'autres voies. Par exemple :

C'est ce qui m'a déterminé à faire l'étude approfondie de la fixation de l'iode dans le cas du benzoylphénylacétylène, et à persister, malgré de nombreux insuccès, dans la recherche du second isomère (1).

Le composé inconnu ne se forme habituellement qu'en proportions infimes : il a fallu le caractériser dans le mélange réactionnel complexe, puis améliorer son mode de formation, avant d'en avoir obtenu des quantités isolables. Il n'est pas douteux que ces recherches seraient demeurées infructueuses sans cette circonstance avantageuse que le second isomère diodé est isomorphe avec le dérivé dibromé B. C'est grâce à la forme caractéristique des cristaux examinés au microscope que j'ai réussi à reconnaître tout d'abord la présence du composé cherché, puis à établir un mode pratique d'obtention. Il convient d'ajouter que les observations microscopiques, si elles ont en définitive permis d'aboutir ont aussi contribué à compliquer les investigations, au point même parfois de les égarer complètement. L'isomère diodé B se présente, en effet, comme on le verra plus loin, sous deux formes cristallines bien différentes, la seconde forme n'étant pas sans analogie avec celle des cristaux de benzoylphénylacétylène que l'on retrouve toujours en proportions plus ou moins grandes dans les préparations microscopiques : il est résulté de cette ressemblance, ainsi que du facile passage d'une forme à l'autre, des confusions et des obscurités qui ont considéra-

$\begin{array}{ccc} + \text{Br}^2 & & - \text{HBr} \\ -\text{CH} = \text{CBr} - & \rightarrow & -\text{CHBr} - \text{CBr}^2 - \rightarrow -\text{CBr} = \text{CBr} - \end{array}$

le dérivé monohalogéné primitif pouvant être obtenu lui-même à partir de composés éthyléniques ou même de composés saturés DYCHROFF, *Ber.* t. X, p. 120 (1877); F. KUNCKELL et F. GOTSCH, *Ber.* t. XXXIII, p. 2654 (1900); F. KUNCKELL et R. KORITZKY, *Ber.*, t. XXXIII, p. 3261 (1900); F. KUNCKELL et K. ERAS, *Ber.* t. XXXIII, p. 3264 (1900); F. KUNCKELL, K. ERAS, E. MULLEN, A. HILDEBRANDT, *Ber. D. Pharm. Ges.*, t. XXVIII, p. 188 (1913); LESPIEAU et BOURGUEL, *Comptes Rendus*, t. CLXX, p. 1584 (1920); Aucun de ces procédés n'est applicable à l'iode.

(1) Le premier qui s'obtient très facilement, a été précédemment décrit par Nef, *Lieb. An.*, t. CCCVIII, p. 277 (1899).

blement retardé la marche des essais et en ont parfois même compromis le succès.

*Préparation des isomères.* — L'un des isomères, celui qui a déjà été décrit par Nef, est celui qui correspond au dérivé dibromé A. On l'obtient facilement, suivant le procédé de cet auteur, en traitant le benzoylphénylacétylène en solution étherée par une solution étherée d'iode. On le prépare en même temps que l'autre isomère dans le procédé qui va être décrit.

Un grand nombre d'expériences ont été effectuées en vue de l'obtention de l'isomère B. J'ai fait varier successivement la nature des solvants, les concentrations des corps réagissants, la température. J'ai essayé de catalyser la réaction par l'action de la lumière ainsi que par l'emploi de divers sels minéraux. Dans chaque cas, le produit obtenu était fractionné au moyen de divers solvants et les cristaux étaient soigneusement examinés au microscope.

L'ensemble de mes observations peut être résumé ainsi : 1<sup>o</sup> les deux isomères A et B semblent se former toujours simultanément, tout comme dans le cas du brome, cependant les proportions de B peuvent être parfois tellement faibles que la présence de ce corps est difficilement décelable. 2<sup>o</sup> L'isomère B se forme en proportion d'autant plus grandes que la fixation de l'iode se produit d'une *manière plus brutale*.

Ces deux propositions comportent des conclusions théoriques qui seront examinées ultérieurement ; au point de vue pratique, elles permettent d'établir le procédé de préparation de l'isomère B.

La technique qui a fourni les meilleurs résultats est la suivante : 4 g. 80 d'iode en poudre fine et 4 g. de benzoylphénylacétylène sont introduits dans un tube à essai en verre épais. On arrose la masse avec seulement 25 gouttes de sulfure de carbone, en vue de faciliter la liquéfaction du mélange, sans diluer les réactifs. On ferme le tube au moyen d'un bouchon solidement assujéti : on évitera, ainsi, que l'ébullition du

sulfure de carbone ne vienne ralentir l'élévation de température à l'intérieur du tube. On liquéfie la masse en agitant énergiquement pendant une minute environ le tube plongé dans un bain d'eau à 50°; on porte alors, sans cesser d'agiter, dans une solution saturée bouillante de chlorure de sodium. La réaction se déclanche brusquement et est complète en quelques instants.

La séparation du corps B ne peut être réalisée, comme dans le cas des dérivés bromés, par triage des cristaux, à cause de la difficulté qu'il y a à obtenir, par évaporation des solvants, des cristaux suffisamment volumineux et bien séparés.

D'autre part il n'est pas possible d'effectuer cette séparation par cristallisation fractionnée, car on aboutit rapidement à un mélange qui se dissout et se précipite, sans variation appréciable de composition.

Etant donné l'importance que j'attachais à la pureté de mes isomères, je n'ai pas voulu me contenter d'une purification approximative. Je me suis vu ainsi conduit à imaginer et à mettre au point une méthode spéciale, très commode, qui permet, contrairement aux méthodes habituelles, d'obtenir rapidement à l'état de pureté le composé le plus soluble. Ce procédé paraissant susceptible d'une application générale, je crois utile de le décrire avec quelques détails : il pourra rendre des services pour la séparation des isomères éthyléniques, opération toujours laborieuse.

*Principe du procédé de séparation.* — Si, dans une solution sursaturée de plusieurs substances, l'on introduit une parcelle solide de l'une d'elles, on sait que l'on peut ainsi amorcer la cristallisation séparée de cette substance, sans faire cesser l'état de sursaturation des autres. Il y a là le principe d'un procédé de séparation qui a été parfois mis en œuvre : en particulier, Gernez <sup>(1)</sup> l'a appliqué à la séparation

---

(1) GERNEZ, *Comptes Rendus*, t. LXIII, p. 843 (1866).

des tartrates droit et gauche. En pratique cette méthode demande des précautions extrêmes qui en restreignent considérablement l'usage, et la rendent même fréquemment impraticable : de nombreuses substances cristallisent spontanément, surtout lorsqu'elles se trouvent contenues, même en petite quantité, dans les poussières du laboratoire où on les a déjà manipulées.

En revanche, j'ai reconnu que l'on pouvait réussir à déterminer par amorçage une différence suffisamment importante entre les vitesses de précipitation de deux substances en solution sursaturée pour réaliser leur séparation complète au bout d'un petit nombre d'opérations.

La méthode ne doit être appliquée que lorsque l'on a éliminé, par les procédés habituels de cristallisation fractionnée, la plus grande quantité possible de composé peu soluble. On obtient ainsi un mélange d'autant plus riche en composé soluble que la différence entre les solubilités est plus grande.

Une solution sursaturée de ce mélange est soumise à la cristallisation par amorçage. Mais, contrairement à ce que l'on aurait été tenté de supposer *à priori*, ce n'est pas la substance la moins soluble qu'il est avantageux de précipiter la première. Il est pratiquement impossible, en effet, d'éviter l'introduction de germes parasites : ceux-ci déterminent aussitôt une abondante cristallisation de la substance la plus soluble qui se trouve précisément en proportions prépondérantes dans la liqueur. Aucune séparation ne peut être ainsi réalisée.

En faisant l'inverse, c'est-à-dire, en précipitant en premier lieu le composé le plus soluble, on n'a pas à craindre une précipitation notable du composé peu soluble : les germes parasites, dans ce cas, sont immédiatement englobés dans l'abondante masse de la substance qui se précipite et ils se trouvent isolés de la solution. Ce phénomène, qui constitue une sorte de clarification, favorise la précipitation exclusive du composé le plus soluble.

La seule difficulté de cette méthode consiste dans l'obtention préalable d'un cristal pur de l'isomère soluble.

*Technique de la séparation des isomères.* — On enlève, par les procédés habituels de cristallisation fractionnée, le plus possible de l'isomère peu soluble. Le mélange de cristaux est ensuite dissout à chaud dans l'alcool à 96° dans des proportions telles que, par refroidissement, la liqueur reste limpide, mais fournisse par amorçage un important dépôt de cristaux. Ce résultat est obtenu par tâtonnements, en ajoutant l'alcool progressivement.

La liqueur alcoolique contenue dans un ballon est portée à l'ébullition quelques instants de manière à ce que les vapeurs d'alcool, en se condensant sur toute la hauteur du col du ballon, dissolvent les cristaux qui pourraient y adhérer : on réalise ainsi une sorte de stérilisation par destruction des germes cristallins. On stérilise de la même manière, et *seulement au moment de leur emploi*, un cristalliseur et agitateur. La liqueur alcoolique est refroidie rapidement dans le ballon sous un courant d'eau et versée immédiatement dans le cristalliseur, où l'on a préalablement broyé finement au moyen de l'agitateur stérilisé un petit cristal du composé le plus soluble pur. On agite vivement et l'on observe une abondante précipitation de ce composé. Quand la masse des cristaux ne paraît plus augmenter, on laisse reposer. Le liquide s'éclaircit tout d'abord, puis se trouble au bout d'un temps variable : le composé peu soluble commence à se précipiter. Il suffit donc de séparer, par décantation ou essorage, les cristaux de la première précipitation avant que la seconde ne commence à se produire, pour réaliser une purification que l'on complète par une ou deux opérations analogues.

Les résidus traités par les méthodes habituelles fournissent de nouveau du composé peu soluble pur, de telle sorte que l'on arrive rapidement, en combinant les deux méthodes

à réaliser la séparation *intégrale* des deux composés qui constituaient le mélange primitif.

La technique qui vient d'être décrite permet d'atteindre un rendement de 20 o/o au moins en corps iodé B. De plus les isomères obtenus sont rigoureusement purs.

*Analyse.* — Corps iodé A :

| Poids de substance | AgI                             | I o/o |
|--------------------|---------------------------------|-------|
| —                  | —                               | —     |
| 0,1958             | 0,1994                          | 55,04 |
| 0,3815             | 0,3871                          | 54,83 |
|                    | Calculé pour $C^{15}H^{10}OI^2$ | 55,20 |

Corps iodé B :

| Poids de substance | AgI                             | I o/o    |
|--------------------|---------------------------------|----------|
| —                  | —                               | —        |
| 0,3090             | 0,3114                          | 54,4     |
| 0,3277             | 0,3303                          | 54,4     |
|                    | Calculé pour $C^{15}H^{10}OI^2$ | 55,2 (1) |

*Propriétés.* — Le corps iodé A se présente sous la forme de prismes incolores, quand ils ont été obtenus à partir de la solution benzénique (l'alcool donne des cristaux moins blancs). Chauffé lentement au bain d'acide sulfurique, il fond en s'altérant vers 140°; le point de fusion instantanée, au bloc Maquenne, est de 155°-156° (Nef a indiqué comme point de fusion 148°-150°). Ce composé est peu soluble à froid dans les solvants organiques; à chaud, il se dissout plus abondamment dans l'alcool et surtout dans le benzène.

2° Le corps iodé B offre la particularité de se présenter sous deux formes bien distinctes, que j'appellerai les formes  $B_\alpha$  et  $B_\beta$ .

La forme  $B_\alpha$ , est constituée par des pyramides hexago-

---

(1) La teneur en iode est un peu faible (0,8 o/o environ): le fait tient vraisemblablement à une légère altération du produit pendant les manipulations. On verra plus loin (page 21) que l'une des deux formes du corps B, la forme  $B_\beta$ , est très altérable. Quoi qu'il en soit, l'exactitude de la formule ne peut faire aucun doute.

nales accolées par leur base, très analogues à celles du second isomère bromé. C'est, du reste, cet aspect caractéristique qui m'a permis d'aboutir à l'obtention du second isomère iodé.

Ces cristaux sont colorés en jaune citron : c'est une nouvelle analogie avec les dérivés bromés, dont l'un est coloré en jaune, pâle, tandis que l'autre est incolore.

Chauffés au bain d'acide sulfurique, les cristaux de la forme  $B_\alpha$ , commencent à fondre à des températures plus ou moins voisines de  $83^\circ$ , suivant la vitesse d'échauffement. Quand on les introduit brusquement dans le bain chauffé à  $72^\circ$ , on observe une fusion suivie, presque aussitôt, de la prise en masse du liquide : la fusion définitive ne se produit qu'au-dessus de  $82^\circ$ . Aux environs de sa température de fusion, la forme  $B_\alpha$ , se convertit en la forme  $B_\beta$  qui est décrite ci-dessous. Il est difficile, dans ces conditions, de donner un point de fusion exact : la température de la fusion la plus basse que j'ai observée au bloc Maquenne est de  $70^\circ$ - $71^\circ$ .

La forme  $B_\alpha$  est facilement soluble, surtout à chaud, dans les solvants organiques : sa solubilité est plus grande que celle de la forme  $B_\beta$ .

La forme  $B_\beta$  du corps iodé B est constituée par de grandes lames hexagonales, fréquemment groupées comme les feuillets d'un livre. Ces cristaux sont également colorés en jaune citron. Ils fondent à  $84^\circ$ - $85^\circ$  sur le bloc Maquenne.

On obtient la forme  $B_\alpha$  par refroidissement rapide des solutions saturées à chaud. De même l'évaporation rapide des solutions fournit surtout la forme  $B_\alpha$ .

On obtient la forme  $B_\beta$  en chauffant la forme  $B_\alpha$  entre  $70^\circ$  et  $83^\circ$ , ou encore en évaporant lentement les solutions ; il suffit enfin de laisser en contact avec une solution saturée les pyramides de la forme  $B_\alpha$  pour les voir remplacées, après un petit nombre d'heures, par les lames hexagonales de la forme  $B_\beta$ .

La forme  $B_\alpha$  est beaucoup plus résistante à l'action de la

lumière que  $B_\beta$ . Cette différence d'altérabilité peut être montrée avec beaucoup de netteté par l'expérience suivante : on évapore avec une vitesse convenable le solvant d'une dissolution de B, de manière à obtenir à la fois les deux formes  $B_\alpha$  et  $B_\beta$ . Le récipient dans lequel a été faite l'évaporation se trouve ainsi tapissé de cristaux jaunes d'apparence homogène. Il suffit d'abandonner quelques minutes à la lumière du jour pour voir apparaître une différenciation qui va en s'accroissant rapidement : tous les cristaux de la forme  $B_\beta$  prennent une teinte brune de plus en plus foncée, tandis que les cristaux  $B_\alpha$  conservent leur belle coloration jaune.

Il semble ainsi que  $B_\alpha$  et  $B_\beta$  aient une individualité chimique distincte. J'ai cru remarquer que cette individualité se maintenait au moins quelque temps à froid dans les solutions : les solutions faites à froid et évaporées aussitôt, en opérant rapidement, donnent exclusivement la forme qui a été traitée par le solvant. Il y a lieu, cependant, de faire toutes réserves sur les conclusions à tirer de ces expériences. Ces divers points seront, du reste, discutés en détail dans le chapitre VI.

*Transmutation.* — La transmutation des isomères iodés a été observée sous l'influence de la chaleur et de la lumière. Dans chaque cas on constate, en même temps que l'isomérisation partielle, une décomposition assez importante de la substance soumise aux essais. La présence de chaque isomère a été observée par un examen microscopique des cristaux.

On constate, en particulier, très nettement la formation de l'isomère B si l'on chauffe l'isomère A à  $140^\circ$  pendant dix minutes environ.

Les expériences de transmutation n'ont pas pu être faites d'une manière aussi complète que dans le cas des dérivés dibromés, à cause de la destruction partielle des produits.

## CHAPITRE II

### ÉTUDE CRISTALLOGRAPHIQUE DE LA BENZALACÉTOPHÉNONE DIBROMÉE B ET DE LA BENZALACÉTOPHÉNONE DIODÉE B<sub>α</sub>

L'isomère B de la dibromobenzalacétophénone et l'isomère B<sub>α</sub> de la diiodobenzalacétophénone se présentent sous des formes cristallines qui manifestent entre elles les plus grandes analogies. Ce sont même ces analogies qui m'ont permis, on se le rappelle, de réussir à déceler pour la première fois la formation du second isomère de la diiodobenzalacétophénone. Il était donc tout indiqué de rechercher si la similitude des formes pouvait être établie d'une manière précise par des mesures cristallographiques <sup>(1)</sup>.

1<sup>o</sup> *Dibromobenzalacétophénone* (Corps B) :



Ces cristaux appartiennent au système hexagonal et sont hémimorphes. Ils peuvent se présenter sous quatre facies distincts :

I. — Prisme hexagonal *m* (10 $\bar{1}$ 0) terminé par la pyramide *b*<sup>1</sup> (10 $\bar{1}$ 1).

---

(1) M. le Professeur LACROIX a bien voulu m'accueillir dans son laboratoire du Muséum pour effectuer ces mesures : je le prie d'agréer mes vifs remerciements.

J'exprime ma sincère gratitude à M. GAUBERT, Assistant de Minéralogie au Muséum, qui m'a guidé de ses conseils pour la détermination de mes cristaux.

II. — Double pyramide hexagonale  $b^1$ .

III. — Cristaux hémimorphes montrant à une des extrémités la pyramide  $b^1$  et à l'autre les pyramides  $b^1, b^2, b^3$  (cette dernière peu apparente) et la base  $p$  très développée.

IV. — Cristaux hémimorphes formés par une seule pyramide et la base  $p$ .

Angles des normales (moyennes de plusieurs mesures) :

$$b^1 \quad b^1 = 24^\circ$$

$$b^2 \quad b^1 = 11^\circ$$

$$b^3 \quad b^2 = 9^\circ$$

De la valeur de l'angle  $b^1 b^1$  on tire le rapport des axes  $c = 4,07$ .

L'hémimorphisme est attesté non seulement par le facies de certains cristaux, mais encore, dans les cristaux symétriques, par des phénomènes de pyroélectricité <sup>(1)</sup> particulièrement nets, ainsi que par les figures de corrosion.

## 2° Diiodobenzalacétophénone

(Corps  $B_\alpha$ ) :



En raison de l'extrême facilité avec laquelle la forme  $B_\alpha$  se change en

forme  $B_\beta$  (voir ci-dessus), il n'a pas été possible d'obtenir plusieurs facies pour le composé iodé. Par évaporation très rapide des solutions on obtient des cristaux microscopiques dont l'aspect rappelle le facies III du composé bromé. Les

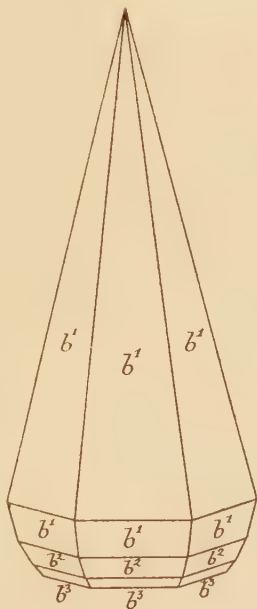


Fig. 1. — Dibromobenzalacétophénone (Corps B).

(1) Procédé de KUNDT.

mesures ont été effectuées sur de longues aiguilles obtenues par évaporation d'une solution alcoolique dans le vide, au-dessus d'acide sulfurique.

Ces aiguilles montrent des parties prismatiques  $m$  (1010) limitées vers l'une des extrémités par des facettes correspondant à la pyramide  $b^1$ , et vers l'autre extrémité par des facettes correspondant à la pyramide  $b^1$  ainsi que par des facettes très peu développées correspondant à la pyramide  $b^{5/2}$ .

Angles des normales (moyennes de plusieurs mesures) :

$$\begin{aligned} b^1 \quad b^1 &= 23^{\circ}17' \\ b^1 \quad b^{5/2} &= 16^{\circ}21' \end{aligned}$$

De la valeur de l'angle  $b^1b^1$  on tire le rapport des axes  $c = 4.2$ .

La pyroélectricité n'a pas pu être observée à cause de la transformation en  $B\beta$  par élévation de la température.

Fig. 2. — Diiodo-benzalacétophénone.  
(Corps  $B_\alpha$ ).

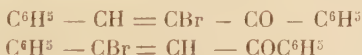
Les analogies de formes cristallines entre les deux corps sont donc très étroites : je crois être en droit de conclure de là à l'identité de configuration spatiale des deux composés (voir à ce sujet p. 79).

### CHAPITRE III

#### MODES D'OBTENTION. PROPRIÉTÉS ET CONSTITUTIONS DE DEUX BENZALACÉTOPHÉNONES MONOBROMÉES DANS LA CHAÎNE LATÉRALE

##### I. — MODES D'OBTENTION ET PROPRIÉTÉS

Par substitution d'un atome de brome à un atome d'hydrogène dans la chaîne latérale de la benzalacétophénone, on peut obtenir théoriquement 4 composés distincts, qui se groupent en deux paires d'isomères stéréochimiques. Chaque paire d'isomères correspond à l'une des deux formules :



Deux de ces composés ont été isolés. Leur mode d'obtention et leur constitution chimique ont été l'objet de recherches minutieuses qui vont être résumées ci-dessous.

##### LA BROMOBENZALACÉTOPHÉNONE DE WISLICENUS

Wislicenus <sup>(1)</sup> a décrit une bromobenzalacétophénone, qu'il obtenait par enlèvement de HBr au dibromure de la benzalacétophénone  $\text{C}^6\text{H}^5 - \text{CHBr} - \text{CHBr} - \text{CO} - \text{C}^6\text{H}^5$ , suivant l'équation  $\text{C}^{15}\text{H}^{12}\text{OBr}^2 = \text{C}^{15}\text{H}^{14}\text{OBr} + \text{HBr}$ .

Ce savant a attribué au composé obtenu la formule  $\text{C}^6\text{H}^5 - \text{CBr} = \text{CH} - \text{CO} - \text{C}^6\text{H}^5$ , et le considérait ainsi comme une cétone bromée en  $\beta$ . Nous verrons par la suite ce qu'il y a lieu de penser de cette formule de constitution : nous nous occuperons tout d'abord de la préparation.

---

(1) *Lieb. An.*, t. CCCVIII, p. 226 (1899).

*Principe de la préparation.* — On commence par faire le dibromure de la benzalacétophénone :



Pour cela, on traite la benzalacétophénone, en solution dans un solvant approprié, par deux atomes de brome dilués dans le même solvant. Le composé saturé qui résulte de cette addition contient deux atomes de carbone asymétriques, les deux atomes porteurs de brome; il peut donc exister sous deux formes racémiques, constituant deux individus chimiques bien distincts. Ces deux isomères ont été décrits, l'un par L. Claisen et A. Claparède <sup>(1)</sup> et l'autre par F.-J. Pond, H.-J. York et B. Moore <sup>(2)</sup>.

Le premier de ces dibromures se forme presque exclusivement, surtout lorsqu'on produit la réaction d'addition avec précaution. C'est une matière blanche, peu soluble à froid dans la plupart des solvants organiques et fondant à 156°-157° (fusion instantanée au bloc Maquenne).

Le second dibromure n'est obtenu en quantités appréciables que par une réaction brutale. Il se présente sous la forme de cristaux blancs feutrés. Je ne l'ai pas soumis à une purification complète, et, pour les essais qui seront relatés plus loin, j'ai utilisé le mélange obtenu après plusieurs cristallisations dans l'alcool, mélange qui retient, par conséquent, des quantités, très faibles il est vrai, de l'isomère peu soluble.

La bromobenzalacétophénone de Wislicenus s'obtient d'après le procédé de cet auteur, en traitant le premier des deux dibromures précédents par de l'acétate de potassium en solution alcoolique.

*Technique de la préparation.* — Voici la technique qui m'a donné les meilleurs résultats : on introduit dans un

(<sup>1</sup>) *Ber.*, t. XIV, p. 2464 (1881).

(<sup>2</sup>) *Am. Soc.*, t. XXIII, p. 790 (1901).

ballon muni d'un réfrigérant à reflux : 120 g. de dibromure benzalacétophénone, 45 g. d'acétate potasse sec et 100 cm<sup>3</sup> d'alcool à 96°. On chauffe au bain-marie pendant 5 heures : il se produit une abondante précipitation de bromure de potassium. On traite la masse par 800 cm<sup>3</sup> d'eau ; le dérivé monobromé est enlevé par l'éther. On lave la solution éthérée avec une dissolution de carbonate de soude et avec de l'eau, puis on distille. A la température de 209°-210° sous une pression de 10 mm.-11 mm., on recueille 87 g. d'une huile jaune clair. Rendement : 94,5 o/o.

La purification est effectuée par une série de lavages à l'alcool et de cristallisations dans le même solvant. Point de fusion : 42°-43° (point de fusion donné par Wislicenus 43-44°). Au bloc Maquenne le point de fusion est de 43°-44°.

*Propriétés.* — Cette bromobenzalacétophénone se présente sous la forme de lames minces carrées ou rectangulaires, souvent accolées comme les feuillets d'un livre.

Les cristaux ont toujours été obtenus avec une coloration jaune pâle. Cependant, il ne paraît pas certain que ce soit là une coloration propre : le produit est nettement altérable à l'air en prenant une teinte jaune-brun de plus en plus foncée. Il ne serait donc pas surprenant, vu les propriétés oxydantes bien connues du noir animal, que la technique habituelle de décoloration se soit montrée impuissante, même si le produit était réellement incolore. Certains échantillons étaient très faiblement teintés, d'autres l'étaient beaucoup plus ; il n'est donc pas possible de tirer de conclusions fermes à ce sujet.

#### LE BROMHYDRATE DE BENZOYLPHÉNYLACÉTYLÈNE

En fixant une molécule d'acide bromhydrique sur le benzoylphénylacétylène, j'ai réussi à obtenir une seconde bromobenzalacétophénone distincte de la précédente.

*Technique de la préparation.* — Dans un ballon muni d'un dispositif d'agitation on introduit : 20 g. 70 de benzoyl-phénylacétylène et 50 g. d'acide acétique cristallisable. L'appareil étant plongé dans de l'eau glacée, on agite vigoureusement et l'on fait arriver dans la solution du gaz acide bromhydrique sec. Le courant gazeux est réglé de façon à ce que la température de la solution ne s'élève pas au-dessus de  $+ 5^{\circ}$ . On introduit un peu plus d'acide bromhydrique que ne l'exige la théorie (10 à 15 o/o en plus). La solution acétique est ensuite versée sur de la glace pilée, et le produit résultant est purifié par une série de cristallisations dans l'alcool. Le rendement est sensiblement théorique.

*Propriétés.* — Le bromhydrate de benzoylphénylacétylène se présente en lamelles hexagonales, très analogues comme aspect à la benzalacétophénone. Il est très soluble, surtout à chaud, dans les solvants organiques. Le point de fusion est extrêmement voisin de celui de la brombenzalacétophénone de Wislicenus,  $41^{\circ}$ - $42^{\circ}$  (au lieu de  $42^{\circ}$ - $43^{\circ}$ ). Néanmoins les deux produits sont bien distincts, puisque l'on obtient une huile à froid en broyant au mortier leur mélange à parties égales. Cette épreuve du mélange montre ici une fois de plus son utilité : en s'en tenant à la détermination du point de fusion et de la composition centésimale, l'on aurait pu être tenté de confondre le bromhydrate de benzoylphénylacétylène avec son isomère.

Les cristaux ont toujours été obtenus avec une coloration jaune, faible mais constante. De sorte que, contrairement à ce que l'on peut supposer pour le précédent, ce produit paraît être réellement coloré.

#### *Analyse :*

| Poids de substance | AgBr                           | Br o/o |
|--------------------|--------------------------------|--------|
| 0,3622             | 0,2349                         | 27,59  |
| 0,2750             | 0,1788                         | 27,66  |
|                    | Calculé pour $C^{15}H^{11}OBr$ | 27,87  |

## II. — LA CONSTITUTION DES DEUX BENZALACÉTOPHÉNONES MONOBROMÉES DANS LA CHAÎNE LATÉRALE

En vue des conclusions à tirer de l'ensemble du présent travail, la détermination rigoureuse de la constitution des deux bromobenzalacétophénones isomériques présentait une grande importance : c'est ce qui justifie les longs développements donnés à cette partie du sujet.

J'ai apporté un soin extrême à établir les deux constitutions, d'une manière qui ne puisse pas prêter le flanc à la critique. On verra, par la suite, combien les causes d'erreurs sont multiples et insidieuses, et combien les précautions les plus minutieuses s'imposent dès que l'on veut atteindre en cette matière un degré suffisant de sécurité.

### A. — GÉNÉRALITÉS

Observons tout d'abord que le problème de constitution dont il s'agit se rattache au problème général suivant : quelle influence un groupement électronégatif exerce-t-il sur la fixation ou l'élimination d'une molécule d'acide halohydrique ?

Nous avons, en effet, un reste électronégatif  $C^6H^5 - CO -$  (benzoyle) <sup>(1)</sup> au voisinage duquel, dans un premier cas, nous enlevons  $HBr$ , et dans un second cas, au contraire, nous fixons  $HBr$ .

Comment  $C^6H^5 - CO -$  influencera-t-il ces deux réactions ? Dans le premier cas, quel sera l'atome de brome éliminé ? Dans le second cas, où se placera l'atome de brome fixé ?

---

(1) En réalité, dans les molécules envisagées ici, on a deux groupements électronégatifs  $C^6H^5 - CO -$  et  $C^6H^5 -$  dont les actions s'opposent. Mais il est bien certain, *à priori*, que l'influence de  $C^6H^5 -$  doit être négligeable vis-à-vis de celle de  $C^6H^5 - CO -$ . Cette manière de voir va être, du reste, confirmée par les recherches qui suivent.

Voyons d'abord par analogie ce qui se passe pour d'autres groupements électronégatifs.

Le cas du carboxyle —  $\text{CO}^2\text{H}$  a fait l'objet de nombreux travaux. Il n'y a pas, à ma connaissance, d'exception à la règle suivante : l'atome de brome enlevé ou fixé sous forme d'acide halohydrique se trouve toujours en position  $\beta$  par rapport à —  $\text{CO}^2\text{H}$ .

Pour le groupement fonctionnel aldéhyde —  $\text{CHO}$  les travaux sont moins nombreux. Citons deux exemples où la règle ci-dessus se trouve confirmée :

1° Fixation de  $\text{HCl}$  sur l'acroléine, le chlore se place en  $\beta$  et le produit obtenu n'est autre que l'aldéhyde  $\beta$  chloropropionique  $\text{CH}^2\text{Cl} - \text{CH}^2 - \text{CHO}$ , dont la constitution a été établie par transformation en acide  $\beta$ -chloropropionique <sup>(1)</sup>.

2° Elimination de  $\text{HCl}$  de l'aldéhyde  $\alpha\beta$ -dichlorobutyrique : le produit obtenu est l'aldéhyde  $\alpha$ -chlorocrotonique <sup>(2)</sup>.

Le cas des cétones est beaucoup moins net.

1° Addition. M. Maire <sup>(3)</sup> a constaté la fixation en  $\beta$  de l'halogène, par addition de  $\text{HCl}$  ou  $\text{HBr}$  aux cétones vinyliées.

Je n'ai trouvé aucun travail concernant les cétones acétyléniques.

2° Elimination. H. Pauly, en collaboration avec H. Lieck <sup>(4)</sup>, puis avec H. v. Berg <sup>(5)</sup> a réussi à fixer la place de l'atome de brome éliminé sur des cétones  $\alpha\beta$ -dibromées de la série grasse. Pour cela il transformait le dérivé monobromé obtenu —  $\text{CO} - \text{CBr} = \text{CH} -$  en une dicétone  $\bar{\alpha} - \text{CO} -$

(1) Cette réaction, dont le principe est dû à KRESTOWNIKOW (*Soc. chim. Russe*, t. II, p. 248), a servi de point de départ à un élégant procédé de préparation de l'acide acrylique [Ch. MOUREU, *Ann. Chim. et Phys.* (7), t. II, p. 156 (1894)].

(2) Ch. MOUREU, M. MURAT et L. TAMPIER, *Soc. Chim.* (4), t. XXIX, p. 32 (1921).

(3) *Soc. Chim.* (4), t. III, p. 280 (1908).

(4) *Berichte*, t. XXXIII, p. 500 (1900).

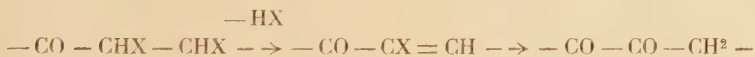
(5) *Berichte*, t. XXXIV, 2093 (1901).

CO — (1). Mais il signale qu'il n'a pas réussi à appliquer sa réaction aux cétones aromatiques.

La règle générale énoncée plus haut s'applique donc aux cétones grasses, mais, d'après les résultats de Pauly, elle pourrait être en défaut pour les cétones aromatiques.

Un important travail de Wislicenus (2) semble établir d'une manière irrécusable la faillite de cette règle, en ce qui concerne le passage par perte de HBr, du dibromure de la benzalacétophénone, à la bromobenzalacétophénone, précisément le composé qui nous intéresse. Wislicenus a réussi à transformer régulièrement cette cétone monobromée en une dicétone  $\beta$ , le dibenzoylméthane,  $C^6H_5 - CO - CH^2 - CO - C^6H_5$ , et ceci avec des rendements voisins des rendements théoriques.

En série grasse l'on aurait donc la suite de réactions



tandis qu'en série aromatique l'on aurait :



Dans le premier cas l'halogène s'éliminerait en  $\beta$  et dans le second cas en  $\alpha$ . Ainsi se trouverait fixée la constitution attribuée par Wislicenus à la bromobenzalacétophénone qu'il a préparée



Nous allons établir, tout d'abord, que, malgré l'apparente solidité du raisonnement qui a servi à l'établir, cette constitution est inexacte; nous rechercherons ensuite les raisons qui ont pu conduire à une conclusion erronée.

(1) Des résultats analogues ont été obtenus par E. BLAISE, *Soc. chim.*, (3), t. XXXIII, p. 48 (1905).

(2) *Loc. cit.*

B. — LA CONSTITUTION DE LA BROMOBENZALACÉTOPHÉNONE  
DE WISLICENUS.

1<sup>o</sup> Action de la soude pulvérisée

Si l'on mélange intimement la bromobenzalacétophénone avec de la soude caustique pulvérisée, on observe, lentement à froid, rapidement à 100°, la décomposition du produit en acide benzoïque, phénylacétylène, et un liquide moins volatil que l'on peut séparer par rectification.

Il n'est pas sans intérêt de signaler que cette réaction a déjà été étudiée par E. R. Watson (<sup>1</sup>), mais cet auteur n'a pas remarqué la formation du liquide moins volatil que la phénylacétylène et n'a pas, par conséquent, tiré de cette formation les conclusions logiques que nous allons en faire découler.

a) *Technique.* — On introduit, dans un large tube à essai de 30 mm. de diamètre, 15 g. de bromobenzalacétophénone pulvérisée et 9 g. de soude caustique pulvérisée. On plonge le tube à essai dans un bain d'eau préalablement porté à la température de 70°, en brassant constamment le mélange avec un agitateur. Au bout de quelques minutes la masse se fluidifie, puis s'épaissit peu à peu et devient pâteuse, en laissant transsuder une huile.

Après dix minutes de chauffage, on attaque cette masse par de l'eau tiède, puis on refroidit et enlève l'huile au moyen d'éther. La liqueur éthérée est agitée avec une solution très étendue d'acide sulfurique, puis lavée successivement avec de l'eau, une solution de bicarbonate de soude, et enfin de l'eau distillée; on termine par une dessiccation sur chlorure de calcium.

La rectification est conduite comme d'habitude, au moyen de la colonne Vigreux. On obtient ainsi du phénylacétylène,

---

(1) *Chem. Soc.*, t. LXXXV, p. 1322 (1904).

et un autre corps huileux qui se purifie facilement par rectification.

La transformation est intégrale : on ne trouve en fin de compte que du benzoate de soude et les deux produits volatils : ainsi une opération portant sur 30 g. n'a laissé que 0 g. 50 de résidu, lequel devait retenir encore, sans aucun doute, une certaine proportion du produit initial non altéré.

L'acide benzoïque se trouve à l'état de benzoate de soude dans les eaux résiduelles, où il a été caractérisé.

Le phénylacétylène a été caractérisé par son point d'ébullition à la pression ordinaire  $141^{\circ}$ - $146^{\circ}$ , par le précipité qu'il donne avec le réactif argentique, et par la formation du phénylacétyleure de sodium au sein de l'éther anhydre.

Le second liquide est une huile incolore et possède une odeur empyreumatique ; elle cristallise dans le mélange réfrigérant et fond à  $-8^{\circ}$  -  $-7^{\circ}$  ; elle bout à  $71^{\circ}$  sous 6 mm.-7 mm., et à  $108^{\circ}$  sous 25 mm.-26 mm. Densités  $D_{16^{\circ}5} = 1,4322$  ;  $D_{20^{\circ},1} = 1,4266$  ; diminution de la densité pour une élévation de la température de  $1^{\circ} = 0,00155$ . Indice de réfraction à  $22^{\circ}2$ ,  $N_{22^{\circ}2}^D = 1,5990$ . Cette substance contient du brome.

#### Analyse :

| Poids de substance | AgBr                    | Bi o/o |
|--------------------|-------------------------|--------|
| 0,4799             | 0,4907                  | 43,5   |
| 0,3336             | 0,3433                  | 43,7   |
|                    | Calculé pour $C^8H^7Br$ | 43,6   |

Cette teneur en brome correspond à la formule d'un styrolène monobromé  $C^8H^7Br$  (Br o/o 43,6). Le brome se trouve situé dans la chaîne latérale : en effet, une prise d'essai, traitée à chaud par la potasse alcoolique, fournit du phénylacétylène.

La formule se trouve confirmée par le caractère non

saturé du produit, qui fixe le brome facilement et sans dégager HBr.

Enfin la réfraction moléculaire trouvée est égale à 43,9 tandis que le calcul théorique donne 43,1

L'action de la soude sur le bromobenzalacétophénone doit donc s'écrire :



Il se produiten outre la réaction :



Le phénylacétylène ne semble pas provenir d'une action secondaire de la soude sur le styrolène bromé : ce composé reste inaltéré par un chauffage de courte durée sur de la soude pulvérisée, dans les conditions de l'expérience précédente.

Les deux réactions se produisent en proportions sensiblement équivalentes, ce qui fait un rendement de 50 0/0 environ en phénylacétylène et en bromostyrolène.

J'ai essayé d'améliorer le rendement en bromostyrolène. Une série d'expériences a été entreprise dans ce but. Après chaque essai, l'acide benzoïque et l'acide bromhydrique étaient dosés, ce qui permettait d'évaluer chaque fois la proportion de bromostyrolène formé. J'ai fait varier ainsi, sans succès, la température d'attaque, la durée du chauffage, les proportions d'alcalis; j'ai remplacé la soude par la potasse. Aucune amélioration n'a été constatée. Au cours de ces essais, j'ai reconnu que la soude *en solution aqueuse* même concentrée et chaude, était sans action. La chaux vive est également sans action appréciable pendant 3 minutes à 100°.

Nous avons donc isolé un styrolène monobromé dans la chaîne latérale. Pour être entièrement fixé sur la constitution de ce corps et, par suite, sur celle du composé qui lui a donné naissance, il faut rechercher si le brome se trouve en z

ou en  $\zeta$  par rapport au noyau, ce qui revient à choisir entre les deux formules



Deux composés, correspondant précisément à ces deux formules, ont été déjà signalés. C'est ainsi que j'ai été conduit à préparer ces deux corps, afin de leur comparer le nouveau styrolène bromé que je venais d'isoler.

## 2° Les trois styrolènes monobromés dans la chaîne latérale

Les recherches bibliographiques que j'ai effectuées à ce sujet, m'ont laissé une impression d'incertitude en ce qui concerne la pureté des corps décrits par les auteurs et les constitutions qui leur ont été attribuées.

Afin de ne laisser planer aucun doute, j'ai repris entièrement l'étude des composés déjà signalés. De plus j'ai établi en bloc la constitution des trois styrolènes bromés par une méthode nouvelle, une méthode stéréochimique, qui me paraît offrir les meilleures garanties d'exactitude puisqu'elle est basée sur les fondements même de la stéréochimie.

Dans cette partie de mon travail, je me suis attaché à obtenir des corps dont la pureté soit aussi parfaite que possible. Or plusieurs des corps dont il va être question sont liquides. Je me trouvais donc privé d'un excellent procédé de purification, la purification par cristallisation fractionnée. Cette privation était d'autant plus regrettable que la seule rectification ne pouvait pas me permettre d'atteindre le but désiré dans le cas de souillure d'un corps par l'un de ses isomères à point d'ébullition voisin. La rectification devait même être complètement écartée, dans un cas tout au moins, puisque le composé liquide se détruisait sans distiller.

Après de longs essais, j'ai réussi à mettre au point un appareil et une technique qui m'ont donné toute satis-

faction pour la mise en œuvre de la cristallisation fractionnée à basse température. J'ai pu ainsi purifier mes huiles comme s'il s'était agi de composés cristallisés.

Avant de donner le détail des résultats obtenus il me paraît utile de décrire la méthode de purification employée.

*Technique pour la purification par cristallisation à basse température.* — La difficulté à surmonter dans la réalisation de cette technique consiste dans la séparation de la liqueur mère qui baigne les cristaux, en d'autres termes, dans l'essorage. Il faut opérer dans une enceinte dont la température ne soit pas sensiblement supérieure à la température du bain : sans cela les cristaux formés fondent aussitôt, et l'on ne réalise aucune séparation. L'essorage sera donc d'autant plus délicat à effectuer que l'on opérera à plus basse température. A des températures notablement inférieures à 0° les techniques habituelles d'essorage sont inutilisables.

L'appareil dont je me suis servi est dessiné ci-dessous (voir figure 3). La partie principale est constituée par deux tubes concentriques A et B laissant entre eux un espace annulaire aussi petit que possible. Le tube intérieur A est fermé à sa partie supérieure par un bouchon en caoutchouc traversé par un tube effilé, et à l'extrémité inférieure par une plaque poreuse recouverte de rondelles en papier-filtre, dont les bords viennent s'appliquer contre les parois du tube extérieur B, ainsi qu'il est indiqué sur la figure. L'espace annulaire est limité à sa partie supérieure par une bague en caoutchouc qui assure l'étanchéité en cet endroit tout en laissant le tube intérieur libre de se déplacer à la manière d'un piston dans un corps de pompe.

Si tout en aspirant par l'extrémité E du tube effilé nous plongeons la partie inférieure de cet appareil dans une bouillie de cristaux, la masse semi-fluide s'élèvera dans le tube B. Le liquide seul traversera le filtre et sera enlevé au fur et à mesure par le tube effilé, tandis que les cristaux s'accumule-

ront dans l'espace R. Ce dispositif permet donc de réaliser l'essorage de cristaux baignés dans leur eau-mère. Il reste à

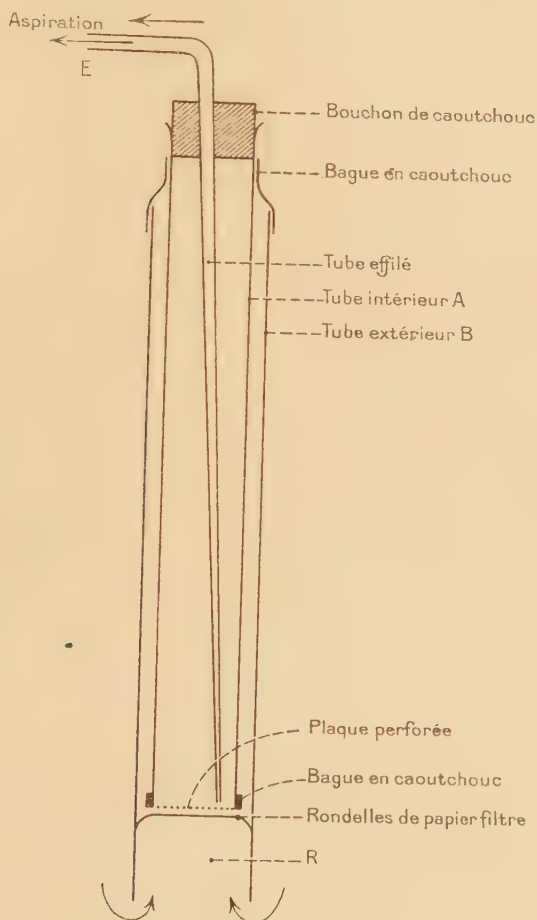


Fig. 3.

voir comment on peut l'utiliser à basse température.

On verse dans un tube à essai de calibre légèrement supé-

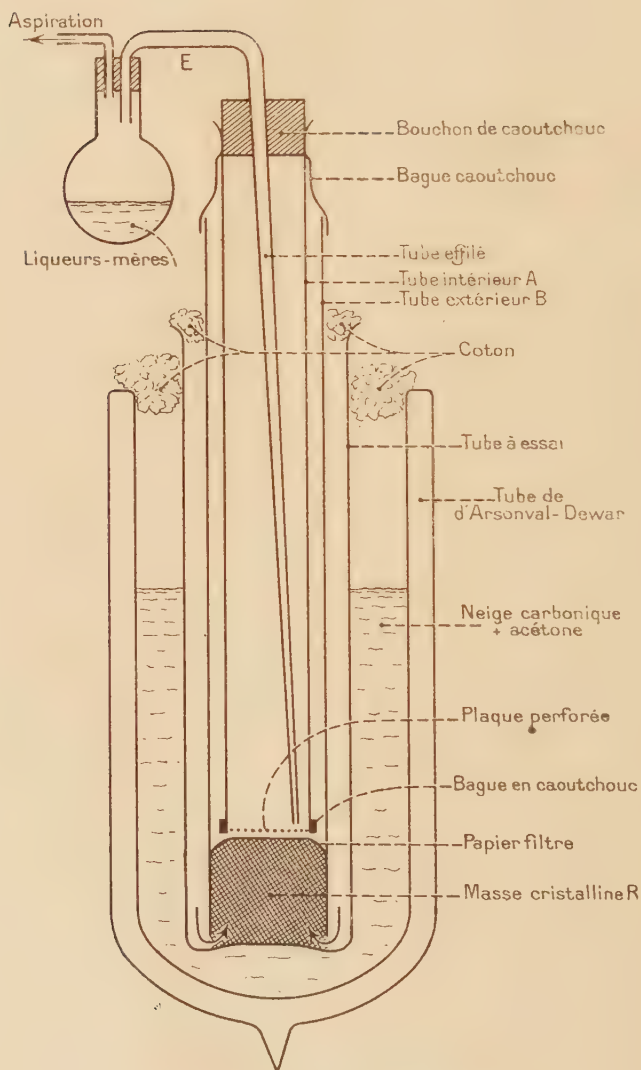


Fig. 4.

rieur à celui de B, le composé à purifier et la quantité appro-

prée de solvant. Après dissolution, on plonge le tube à essai dans un récipient de d'Arsonval-Dewar contenant le mélange neige carbonique-acétone. Avec un agitateur on amorce la cristallisation et l'on brasse énergiquement, de manière à éviter la formation de cristaux volumineux qui emprisonnent de la liqueur-mère.

Quand la quantité de cristaux ne paraît plus augmenter on introduit dans le tube à essai l'appareil décrit plus haut (fig. 4), et on le maintient au-dessus de la bouillie cristalline assez longtemps pour que les parties inférieures prennent la température du bain réfrigérant.

Cerésultat atteint, on aspire par l'extrémité E, en enfonçant progressivement le dispositif d'essorage jusqu'à ce qu'il touche le fond du tube à essai. La vitesse de pénétration doit être réglée d'après le débit du tube effilé de façon que la bouillie ne remonte pas dans l'espace annulaire entre le tube B et le tube à essai. On peut d'ailleurs, sans inconvénient, retirer un instant du bain l'ensemble du système, pour s'assurer de la bonne marche de l'opération.

Dès que toute la masse se trouve rassemblée en R, on fait descendre rapidement les parcelles restées adhérentes aux parois du tube à essai en raclant ces dernières avec l'appareil d'essorage lui-même, puis on exprime les cristaux en pressant fortement le tube intérieur A sur le fond du tube à essai auquel on a donné, pour plus d'efficacité, la forme marquée sur la figure. On obtient ainsi une sorte de comprimé pratiquement privé de liqueur mère.

L'air qui pénètre à la fin de l'essorage au travers des cristaux se trouve suffisamment refroidi par la circulation entre les parois froides de l'espace annulaire pour ne pas déterminer la fusion.

Il va sans dire que les liqueurs mères doivent être recueillies dans un récipient disposé sur la canalisation d'aspiration.

Cet appareil a donné de bons résultats. J'estime qu'il

pourrait être utilisé avec succès pour des purifications à des températures encore plus basses, telle que celle de l'air liquide. On pourrait aussi l'employer d'une manière générale pour des cristallisations à une température déterminée quelconque, qu'il s'agisse de bains froids ou de bains chauds. Enfin, avec une modification convenable pour l'adduction de gaz inerte, on pourrait s'en servir pour les essorages de cristaux qui redouteraient l'air atmosphérique, qui seraient sensibles, par exemple, à l'oxygène ou à l'humidité.

*Premier styrolène monobromé.* — Ce composé est désigné par les auteurs sous le nom de styrolène  $\omega$  bromé  $C^6H^5-CH=CHBr$ . Comme nous devons établir sa constitution indépendamment des travaux dont il a été l'objet, nous le désignerons par le numéro I.

Il a été obtenu par la décomposition de l'acide dibromohydrocinnamique (dibromure de l'acide cinnamique) <sup>(1)</sup>. La meilleure technique de préparation est celle qu'a décrite Nef <sup>(2)</sup>. On décompose le sel sodique en chauffant sa solution aqueuse en présence de carbonate de soude :



Le liquide recueilli est purifié tout d'abord par rectification, puis cristallisation dans l'alcool méthylique, suivant la technique donnée ci-dessus. *Ces opérations doivent être effectuées à l'abri de la lumière.* On obtient ainsi une huile présentant les caractères suivants : coloration jaune pâle, odeur aromatique agréable, fusion  $+6^0 + 7^0$ , ébullition  $107^0$  sous 22-23 mm., densité  $D_{16,2} = 1,4269$  et  $D_{21} = 1,4212$ , variation de D pour un degré  $= 0,0012$ , indice de réfraction  $N_{20,5}^D = 1,6094$ . Réfraction moléculaire trouvée 44,5, calculée 43,1. Le point de fusion est celui qu'ont déjà donné

<sup>(1)</sup> A. SCHMITT, *Lieb. An.*, t. CXXVII, p. 326 (1863).

<sup>(2)</sup> *Lieb. An.*, t. CCCVIII, p. 267 (1899).

les auteurs, mais la densité s'écarte notablement de celle qu'a indiquée Nef, tandis qu'elle se rapproche beaucoup de celles qu'a trouvées K. v. Auwers <sup>(1)</sup> : en particulier, pour un échantillon que ce dernier auteur a purifié par essorage des cristaux à 0°, les chiffres donnés se confondent avec les miens. De même, pour la réfraction moléculaire K. v. Auwers a trouvé 44,48, nombre presque identique au mien.

*Deuxième styrolène monobromé.* — Ce composé est désigné communément sous le nom de styrolène  $\alpha$  bromé  $C^6H^5 - CBr = CH^2$ . Nous le désignerons par le numéro II.

Il ne paraît pas avoir été préparé par les divers auteurs dans un état de pureté satisfaisant : j'estime l'avoir obtenu plus pur que mes prédécesseurs, sans pouvoir affirmer, toutefois, que je l'ai obtenu exempt de petites quantités de corps étrangers autres que ses produits d'oxydation : l'extrême facilité avec laquelle s'oxyde à l'air cette substance ne m'a pas permis, en effet, de réaliser une purification par cristallisation à basse température et m'a ainsi privé du moyen de contrôler la parfaite pureté du produit obtenu. La technique adoptée est une variante du procédé donné par Nef <sup>(2)</sup> qui consiste dans la fixation d'acide bromhydrique HBr sur le phénylacétylène  $C^6H^5$ .

On fait arriver lentement un courant de gaz acide bromhydrique sec dans une solution acétique de phénylacétylène refroidie dans l'eau glacée et agitée énergiquement. On arrête le courant gazeux quand la proportion de HBr atteint 80 o/o de la théorie. On précipite le styrolène bromé de sa solution acétique par la glace, on le lave et on le rectifie dans le vide après dessiccation. Cette technique permet d'éviter la formation, en quantités notables, d'acétophénone et de dérivés polybromés, composés dont la production abou-

---

(1) *Ber.*, t. XLV, p. 2804 (1912).

(2) *Lieb. An.*, t. CCCVIII, p. 271 (1899).

dante, comme dans le procédé de Nef, complique singulièrement la purification du produit cherché.

Après rectification, on obtient une huile jaunâtre présentant les caractères suivants : odeur aromatique, lacrymogène, fixant très facilement l'oxygène de l'air, fusion  $-44^{\circ}$  —  $-43^{\circ}$ , ébullition  $71^{\circ}$  sous 7-8 mm., densités  $D_{16^4} = 1,4100$ ,  $D_{22^7} = 1,4025$ , variations de la densité par degrés  $= 0,0012$ , indice de réfraction  $N_{49^25}^D = 1,5881$ , réfraction moléculaire trouvée 43,8, calculée 43,1. Aucune des huiles qui ont été analysées ne contenait les quantités théoriques de brome ; les écarts les plus considérables ont été trouvés pour celles qui avaient séjourné le plus longtemps au contact de l'air. Les résultats les plus approchés ont été obtenus avec un produit qui a été introduit en ampoules dans l'appareil même à distillation. Toutefois, des écarts notables ont été observés, même dans ce cas, sans que je puisse savoir s'ils sont dus à la présence d'une petite quantité d'impuretés ou bien à une absorption de l'oxygène dégagé à chaud par la matière soumise à la rectification.

#### *Analyse :*

| Poids de substance      | AgBr   | Br o/o |
|-------------------------|--------|--------|
| —                       | —      | —      |
| 0,4082                  | 0,4033 | 42,0   |
| 0,4871                  | 0,4820 | 42,1   |
| Calculé pour $C^8H^7Br$ |        | 43,6   |

Il ne peut cependant pas faire de doute que le produit étudié soit bien le styrolène  $\alpha$  bromé, presque pur, ainsi qu'en font foi, outre la réfraction moléculaire, l'action de la potasse alcoolique et surtout la fixation de  $Br^2$  (voir plus loin).

*Troisième styrolène monobromé.* — C'est le nouveau composé décrit page 33. On l'obtient directement pur par rectification, pourvu que l'on opère à l'abri de la lumière; la

pureté est attestée par le fait que la cristallisation dans l'alcool méthylique ne modifie pas le point de fusion.

*La constitution des trois styrolènes monobromés.* — Ce problème a été résolu par une voie purement stéréochimique. Le raisonnement comporte trois points :

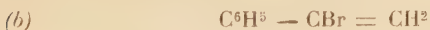
1° Les trois corps sont distincts chimiquement les uns des autres : en effet, le mélange à parties égales de deux quelconques d'entre eux fond à une température plus basse que la température de fusion du plus fusible des deux ;

2° Tous les trois portent leur atome de brome dans la chaîne latérale : en effet, sous l'action de la potasse alcoolique, ils perdent une molécule d'acide bromhydrique pour donner du phénylacétylène ;

3° Ces trois styrolènes monobromés dans la chaîne latérale sont les seuls que laissent prévoir les théories stéréochimiques : deux d'entre eux correspondent à la formule



(styrolènes  $\omega$  bromés) et sont isomères stéréochimiques, l'autre correspond à la formule



(styrolène  $\alpha$  bromé) qui ne comporte pas d'isomérisie stéréochimique.

Il suffit donc de rechercher parmi les trois composés quels sont les deux qui sont isomères stéréochimiques ; ils correspondront nécessairement à la formule (a), tandis que le troisième devra se voir attribuer la formule (b).

La fixation de deux atomes de brome fournit le renseignement cherché : les deux isomères correspondant à la formule (a) donnent, en effet, le même phényltribromoéthane,  $\text{C}^6\text{H}^5 - \text{CHBr} - \text{CHBr}^2$ , tandis que le composé de formule (b) donne un dérivé tribromé différent du précédent  $\text{C}^6\text{H}^5 - \text{CBr}^2 - \text{CH}^2\text{Br}$ .

*Les deux phényl-tribromoéthanes.* - Si l'on traite par le brome, dans un solvant approprié, les styrolènes I et III, on observe une fixation de brome. La réaction se produit instantanément dans l'ombre pour le premier, tandis que pour le second il faut l'action de la lumière solaire. Le composé résultant est le même dans les deux cas, c'est celui qu'ont déjà décrit Fittig et Bender<sup>(1)</sup>. Il est formé d'aiguilles incolores possédant une odeur aromatique très agréable; il est très soluble dans les solvants organiques, son point de fusion est de 36°5-37°5.

Le mélange des produits provenant du styrolène I et du styrolène III fond au même point que chacun de ses deux composants qui sont donc bien identiques.

Nous pouvons donc conclure, dès maintenant, que les styrolènes bromés I et III sont des isomères stéréochimiques.

Comme confirmation de ce résultat il était intéressant de s'assurer que le dérivé tribromé préparé à partir du styrolène bromé II était différent du précédent. Ce composé n'ayant pas été décrit, j'ai dû le préparer pour la première fois.

Le styrolène bromé II fixe bien, et avec facilité, 2 atomes de brome, mais l'huile obtenue, dès qu'on la chauffe même sous la faible pression de 5 mm., se décompose en perdant HBr et Br. La purification de cette substance ne pouvait donc être effectuée que par cristallisation à basse température d'après la méthode décrite ci-dessus.

On distille *au moment de l'emploi* le styrolène bromé II et du sulfure de carbone, puis l'on traite le mélange de 7 g. 30 de styrolène bromé et de 10 g. de sulfure de carbone préalablement refroidi dans la glace, par la solution de 6 g. 40 de brome dans 10 g. de sulfure de carbone que l'on ajoute par petites portions. Après 1/4 d'heure de contact on lave avec une solution aqueuse de sulfite et de carbonate de soude, puis

---

(1) *Lieb. An.*, t. CXCv, p. 142 (1879).

avec de l'eau distillée. La liqueur desséchée est soumise à l'évaporation, sous la pression de 5 mm., à une température n'excédant pas 25°. On obtient ainsi 13 g. 45 (théorie 13 g. 70) d'une huile qui se solidifie par refroidissement énergique et fond ensuite entre  $-7^{\circ}$  et  $0^{\circ}$ . Soumise à une série de cristallisations dans l'alcool méthylique à la température de 80° au-dessous de  $0^{\circ}$ , elle fournit une substance dont voici les caractères : huile incolore, d'odeur très faible, point de fusion  $+5^{\circ} - +6^{\circ}$ , densités  $D_{16^{\circ}2} = 2,0984$ ,  $D_{21^{\circ}5} = 2,0906$ , indice de réfraction  $N_{21^{\circ}7}^D = 1,6421$ , réfraction moléculaire trouvée 59,3, calculée 59,27.

Ces caractères différencient nettement les deux dérivés tribromés, ce qui a été encore confirmé par le procédé du mélange. Le mélange à parties égales des deux corps est liquide à la température ordinaire, et ne cristallise pas même par refroidissement à  $-20^{\circ}$ .

#### *Analyse :*

| Poids de substance        | AgBr   | Br o/o |
|---------------------------|--------|--------|
| —                         | —      | —      |
| 0,4167                    | 0,6795 | 69,4   |
| 0,3076                    | 0,5051 | 69,8   |
| Calculé pour $C^8H^7Br^3$ |        | 69,9   |

Nous avons donc maintenant en mains tous les éléments qui peuvent nous permettre de fixer avec certitude la place de l'atome de brome dans les trois styrolènes monobromés. Les styrolènes I et III, qui donnent le même dibromure, sont stéréoisomériques et doivent, par suite, être considérés comme les deux styrolènes  $\omega$  bromés,  $C^6H^5 - CH = CHBr$  ; et le styrolène II, qui donne le second dibromure, n'est autre que le styrolène  $\alpha$  bromé,  $C^6H^5 - CBr = CH^2$ .

On remarquera que cette méthode de détermination de la constitution, basée sur la stéréochimie, offre une sécurité plus grande que toute autre, basée sur des substitutions de groupements, car elle est à l'abri des erreurs que peuvent

parfois occasionner certaines migrations survenant au cours des réactions et dont nous nous allons voir un exemple des plus caractéristiques.

Il y a lieu d'ajouter que les résultats établis ci-dessus sont d'accord avec les constitutions admises par les auteurs, en dernier lieu tout au moins, en ce qui concerne les styrolènes bromés I et II.

### 3° L' $\alpha$ -bromobenzalacétophénone

Ainsi donc, d'après ce que nous venons de voir, l'huile qui se forme dans l'action de la soude sèche sur la bromobenzalacétophénone de Wislicenus n'est autre que l'un des deux  $\omega$  bromostyrolènes  $C^6H^5 - CH = CHBr$  ; le produit qui lui a donné naissance ne peut posséder que la formule :



ce qui en fait une  $\alpha$ -bromobenzalacétophénone <sup>(1)</sup>.

Pour en finir avec cette constitution, il nous reste à examiner comment on peut rendre compte des réactions qui avaient conduit Wislicenus <sup>(2)</sup>, avec une apparente logique, à des conclusions opposées aux nôtres.

Ce savant a réussi, en effet, comme on l'a déjà vu page 31, à passer de la bromobenzalacétophénone au dibenzoylméthane :



(1) Postérieurement à l'exécution de ce travail j'ai eu connaissance d'un mémoire de E. P. KOHLER et R. M. JOHNSTIN (*Am. Chem. J.*, t. XXXIII, p. 35 (1905)) où les auteurs aboutissent à la même conclusion mais par une voie toute différente. Ils ont fait réagir le bromure de phénylmagnésium  $C^6H^5MgBr$  sur la bromobenzalacétophénone et ils ont obtenu, par fixation du magnésien une bromopropiophénone  $(C^6H^5)^2 = CH - CHBr - CO - C^6H^5$ . Or ils ont préparé la même substance, en faisant réagir deux molécules de bromure de phénylmagnésium sur l'éther  $\alpha$  bromocinnamique,  $C^6H^5 - CH = CBr - CO^2C^2H^5$   $C^6H^5 - CH = CBr - CO^2C^2H^5 + 2C^6H^5MgBr \rightarrow$

$\rightarrow (C^6H^5)^2 = CH - CHBr - CO - C^6H^5$ .

La preuve directe qui a été exposée dans les pages précédentes confirme donc les conclusions de ces auteurs.

(2) *Loc. cit.*

avec des rendements voisins des rendements théoriques, ce qui paraît bien s'accorder avec la formule :



qu'il avait attribuée au composé bromé initial. Voyons les choses de plus près.

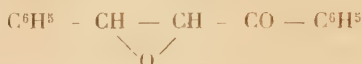
La transformation en dicétone ne se fait pas directement. On obtient tout d'abord un composé intermédiaire, lequel se prépare en traitant la bromobenzalacétophénone par la soude alcoolique. Wislicenus considère ce composé comme la dicétone vraie  $\text{C}^6\text{H}^5 - \text{CO} - \text{CH}^2 - \text{CO} - \text{C}^6\text{H}^5$  et il admet que la dicétone anciennement connue, ce qu'il appelle « l'ancien dibenzoylméthane », n'est autre qu'une forme tautomère, la forme énolique :  $\text{C}^6\text{H}^5 - \text{COH} = \text{CH} - \text{COC}^6\text{H}^5$ . Son opinion est basée sur les faits suivants : le premier corps ne manifeste aucune sorte d'acidité et ne donne, en particulier, aucun composé métallique, ni avec les alcalis libres, ni avec les sels de fer ou de cuivre. « L'ancien dibenzoylméthane », au contraire, se dissout facilement dans les lessives alcalines et réagit sur les sels de fer et de cuivre. Cette propriété est attribuée à la présence d'un oxhydrile  $-\text{OH}$  dans la molécule.

D'autre part, le premier composé se comporte comme une  $\beta$ -dicétone vis-à-vis de divers réactifs (hydroxylamine, phénylhydrazine, hydrazine, semi-carbazide), et les dérivés obtenus sont identiques à ceux que l'on prépare en partant de « l'ancien dibenzoylméthane ». Enfin, ce soi-disant dibenzoylméthane vrai se transforme facilement et intégralement en « ancien dibenzoylméthane », en particulier sous l'influence des acides.

Voici les deux conclusions qui me paraissent se dégager avec netteté de l'ensemble de ces faits : 1<sup>o</sup> La formule établie au cours du présent travail pour la bromobenzalacétophénone  $\text{C}^6\text{H}^5 - \text{CH} = \text{CBr} - \text{COC}^6\text{H}^5$  offre toutes garanties d'exactitude, et elle ne saurait donc être mise en

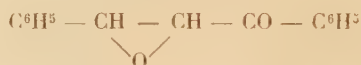
doute ; 2° Le premier produit formé par l'action de la soude sur cette substance (substitution de OH à Br) ne doit pas être une  $\beta$ -dicétone, contrairement à ce que pensait Wislicenus.

Pour établir la constitution de ce dernier composé, il faut rechercher une formule qui rende compte de l'extrême facilité avec laquelle il se transforme en  $\beta$ -dicétone. La formule du benzoylphényloxyde d'éthylène



remplit ces conditions, c'est pour cela que je l'ai proposée <sup>(1)</sup> provisoirement, en attendant de nouvelles expériences. Cette formule avait été, du reste, envisagée puis écartée par Wislicenus.

A cette conception, O. Widman <sup>(2)</sup>, il est vrai, opposait le fait qu'il avait isolé un corps répondant à la constitution du benzoylphényloxyde d'éthylène



et bien distinct du composé précédent. J'ai fait observer à ce sujet que les théories stéréochimiques permettaient de concevoir l'existence de deux isomères stéréochimiques pour un oxyde d'éthylène  $\text{R}_1\text{R}_2\text{C} - \text{CR}_3\text{R}_4$  et que l'existence du



composé de Widman ne m'obligeait en aucune façon à écarter mon hypothèse.

La nature de ce composé intermédiaire, obtenu dans le passage de la bromobenzalacétophénone au dibenzoylméthane, a fait l'objet de recherches de la part de quelques autres auteurs. Je n'envisagerai pas ici leurs conclusions,

<sup>(1)</sup> Ch. DUFRAISSE, *Comptes Rendus*, CLXXI, p. 1063 (1920).

<sup>(2)</sup> *Ber.*, t. XLIX, p. 477 (1916).

me réservant d'y revenir quand certaines expériences actuellement en cours seront terminées.

Quoi qu'il en soit, les faits mentionnés ci-dessus nous permettent d'affirmer que l'inexactitude de la constitution attribuée à la bromobenzalacétophénone de Wislicenus doit être rapportée à la formule erronée que cet auteur a admise pour le composé résultant de l'action de la soude alcoolique.

Il n'est pas inutile de souligner en terminant les incertitudes que peut présenter la détermination d'une configuration même très simple en apparence : il est, en effet, troublant de voir, comme dans l'exemple présent, un groupement substituant se placer en position  $\beta$ , alors que le groupement substitué se trouvait en position  $\alpha$ . On ne saurait donc être trop circonspect quand il s'agit de fixer une constitution.

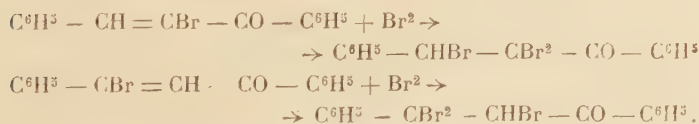
#### C. — LA CONSTITUTION DU BROMHYDRATE DE BENZOYLPHÉNYLACÉTYLÈNE

On peut déduire la constitution de la première bromobenzalacétophénone celle de la deuxième, laquelle a été provisoirement désignée sous le nom de bromhydrate de benzoylphénylacétylène.

La seconde bromobenzalacétophénone pourrait être l'isomère stéréochimique de la première, comme on l'a vu page. S'il en était ainsi, les deux composés porteraient leur atome de brome sur le même atome de carbone, et donneraient par suite le même dibromure, la même cétone tribromée



Dans le cas contraire, c'est-à-dire s'il existait entre les deux composés les rapports d'une isomérisie de structure, on obtiendrait deux dibromures distincts :



Si l'on traite chacun de ces deux composés en solution chloroformique par le brome on constate la fixation de deux atomes de cet halogène. Les deux substances obtenues sont purifiées séparément : le dibromure de la bromobenzalacétophénone de Wislicenus ( *z*-bromobenzalacétophénone, fond à 103°-104° et celui du bromhydrate de benzoylphénylacétyle à 98°-99° (fusion instantanée au bloc Maquenne).

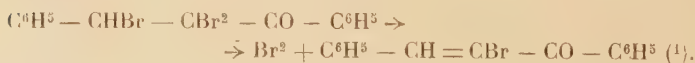
*Analyses.* — 1<sup>re</sup> cétone tribromée

| Poids de substance                                            | AgBr   | Br o/o |
|---------------------------------------------------------------|--------|--------|
| 0,2432                                                        | 0,3054 | 53,4   |
| 0,3017                                                        | 0,3774 | 53,2   |
| Théorie pour C <sup>15</sup> H <sup>11</sup> OBr <sup>3</sup> |        | 53,6   |

2<sup>e</sup> cétone tribromée

| Poids de substance                                            | AgBr   | Br o/o |
|---------------------------------------------------------------|--------|--------|
| 0,2350                                                        | 0,2947 | 53,3   |
| 0,2517                                                        | 0,3149 | 53,2   |
| Théorie pour C <sup>15</sup> H <sup>11</sup> OBr <sup>2</sup> |        | 53,6.  |

Les deux cétones tribromées se distinguent très nettement l'une de l'autre par l'action de l'acétate de potasse en solution alcoolique. Sous l'influence de ce réactif, la première (correspondant à l'*z*-bromobenzalacétophénone) perd deux atomes de brome en redonnant la cétone monobromée originelle, qui a été caractérisée par son point de fusion et l'épreuve du mélange :

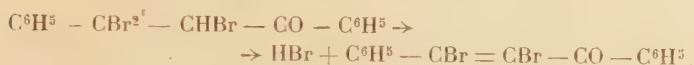


La seconde, dans les mêmes conditions, perd une molécule d'acide bromhydrique en donnant un mélange des deux iso-

---

(1) La perte de brome dans ces conditions est assurément très curieuse. Elle doit s'accompagner de réactions secondaires que je n'ai pas étudiées : j'ai simplement constaté la libération de plus de deux équivalents d'acide, ce qui témoigne d'une oxydation de l'alcool employé comme solvant.

mères stéréochimiques du dibromure de benzoylphénylacétylène, lesquels ont été séparés et caractérisés.



Il ne fait donc aucun doute que les deux dérivés tribromés soient bien distincts, ce qui impose la conclusion que les deux cétones monobromées primitives ne sont pas stéréoisomériques. Par suite, d'après notre raisonnement, le bromhydrate de benzoylphénylacétylène devra se voir attribuer, parmi les deux seules formules de structure possibles



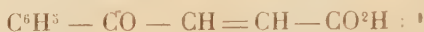
celle qui a été écartée pour son isomère, c'est-à-dire  $\text{C}^6\text{H}^5 - \text{CBr} = \text{CH} - \text{CO} - \text{C}^6\text{H}^5$ . Le bromhydrate de benzoylphénylacétylène n'est donc autre que la  $\beta$ -bromobenzalacétophénone.

En résumé nous avons établi de toutes pièces la constitution de 5 composés : trois styrolènes monobromés et deux bromobenzalacétophénones. La méthode mise en œuvre est basée sur un raisonnement purement stéréochimique : ce nouvel emploi de la stéréochimie à la solution de ce genre de problèmes n'est pas sans rappeler celui qui en a été fait dans la série des sucres. Étant donnée la sécurité qu'elle offre, cette méthode pourrait être avantageusement étendue à d'autres cas.

Nous remarquerons, en outre, que le groupement électro-négatif benzoyle  $\text{C}^6\text{H}^5 - \text{CO}$  rentre dans la règle générale et qu'il influence d'une manière normale la fixation et l'élimination des acides halohydriques.

Cette action d'orientation du groupement benzoyle est très énergique, elle paraît même l'emporter sur celle du groupement  $-\text{CO}^2\text{H}$ , pourtant fortement électro-négatif : si l'on oppose les deux actions dans une même molécule, le groupe-

ment  $C^6H^5 - CO -$  semble prendre l'avantage. C'est ce qui a été observé pour l'acide benzoylacrylique <sup>(1)</sup>



lors de la fixation d'acide halohydrique, l'atome d'halogène se place en  $\beta$  par rapport au groupement benzoyle,



Il semble donc que l'action du benzoyle soit plus forte que celle du carboxyle, car, sans cela, l'on aurait obtenu le composé  $C^6H^5 - CO - CHX - CH^2 - CO^2H$ .

Cependant la règle de fixation et d'élimination des acides halohydriques souffre quelques exceptions. Nous en avons rencontré une au passage : la fixation de HBr sur le phénylcétylène se produit à l'inverse des autres cas. Au lieu d'obtenir le styrolène  $\beta$ -bromé (ou encore  $\omega$ -bromé) nous avons obtenu exclusivement le styrolène  $\alpha$ -bromé. Le groupement phényle  $C^6H^5$ , pourtant négatif, n'oriente donc pas l'addition des acides halohydriques comme les autres groupements négatifs. L'exception semble exister aussi, tout au moins partiellement, pour les réactions d'élimination au voisinage du noyau : par perte de HBr, le composé



fournirait une certaine proportion de  $C^6H^5 - CH=CHBr$  <sup>(2)</sup>, alors que, d'après la règle générale, on devrait obtenir *exclusivement*  $C^6H^5 - CBr=CH^2$ .

On voit ainsi qu'aucune règle d'analogie ne peut dispenser de l'expérimentation directe quand il s'agit de fixer la constitution d'un corps.

(1) J. BOUGAULT, *Ann. Chim. et de Phys.* (8); t. XV, p. 499 (1908).

(2) NEF *Lieb. An.*, t. CCCVIII, p. 273 (1899).

## CHAPITRE IV

### RECHERCHE DES STÉRÉOISOMÈRES DE LA BENZALACÉTOPHÉNONE ET DE SES DEUX DÉRIVÉS MONOBROMÉS.

#### 1<sup>o</sup> ESSAIS D'OBTENTION DU STÉRÉOISOMÈRE DE LA BEN- ZALACÉTOPHÉNONE, $C^6H^5 - CH = CH - CO - C^6H^5$

Les résultats qui ont été exposés dans les chapitres précédents me permettaient d'aborder avec des éléments nouveaux la recherche du stéréoisomère de la benzalacétophénone. Les expériences entreprises à cet effet vont être décrites dans ce chapitre.

#### RECHERCHES SUR LA PRÉPARATION

Je me suis préoccupé, en premier lieu, de savoir si l'isomère cherché ne se produisait pas accessoirement au cours même de la préparation de la benzalacétophénone.

Pour cette préparation, j'ai suivi les indications de Claisen <sup>(1)</sup>; j'ai simplement apporté une légère modification à la technique de cet auteur. Voici un exemple d'opération : On mélange 12 g. d'acétophénone 10 g. 5 de benzaldéhyde et 3 cm<sup>3</sup> de solution à 20 o/o de méthylate de sodium, puis on abandonne le tout à basse température pendant 3 ou 4 jours : la benzalacétophénone cristallise spontanément en abondance.

Il est avantageux d'acidifier la masse à la fin de la réaction par l'addition d'un léger excès d'acide acétique. On verse dans l'eau, on épuise ensuite par l'éther, et la solution obtenue est lavée avec une solution de bicarbonate de soude, puis avec de l'eau distillée. On évapore l'éther et l'on chauffe dans le vide de manière à éliminer les petites quantités d'acétophénone et d'aldéhyde benzoïque qui n'ont pas réagi. Les cristaux sont purifiés par cristallisation dans l'alcool.

---

<sup>(1)</sup> *Ber.*, t. XX, p. 357 (1887).

La benzalacétophénone se présente en lames hexagonales, de coloration jaune pâle fondant à 58°.

En vue de la recherche du second isomère le produit de plusieurs préparations a été examiné au microscope après divers fractionnements. Malgré des efforts persévérants, je n'ai jamais réussi à trouver de cristaux autres que ceux de la benzalacétophénone ordinaire.

#### ESSAIS D'ISOMÉRISATION

J'ai essayé d'isomériser le produit par les procédés habituels.

1° Action prolongée de la chaleur à 200°;

2° Distillation à la pression ordinaire;

3° Action de la chaleur en présence de petites quantités d'iode;

4° Action de l'eau à la température de 200° en tubes scellés;

5° Action de l'eau légèrement aiguisée d'acide bromhydrique, dans les mêmes conditions;

6° Action de l'acide bromhydrique fumant à froid et à chaud (200°);

7° Action de la lumière solaire sur la substance solide, en surfusion, ou en solution dans divers solvants.

Le produit résultant de chacun de ces essais était fractionné comme précédemment et chaque fraction était soumise à l'examen dans les conditions qui m'avaient permis de trouver le stéréoisomère B du dérivé diodé et le stéréoisomère bromé correspondant. Aucune de ces recherches n'a abouti au résultat désiré.

J'ai simplement constaté que l'eau altère profondément le produit à la température de 200° et que l'acide bromhydrique fumant, dans les mêmes conditions, le détruit complète-

ment. Chose curieuse, l'eau aiguisée d'acide bromhydrique a une action beaucoup moins nocive que l'eau pure ou la solution concentrée d'acide bromhydrique. La raison de cette différence est probablement due à l'action du verre dont l'alcalinité intervient pour attaquer le produit en présence d'eau pure : une petite quantité d'acide bromhydrique neutralise cette alcalinité.

#### ESSAIS D'OBTENTION DU SECOND ISOMÈRE PAR VOIE CHIMIQUE

N'ayant pas réussi à mettre en évidence la formation du second isomère par les procédés habituellement utilisés pour ce genre de transformation, j'ai mis en œuvre diverses méthodes chimiques, qui consistent, en somme, à préparer la benzalacétophénone par des voies différentes.

##### I. — Essais de réduction des dérivés dihalogènes de la benzalacétophénone

Il était très séduisant de tenter la substitution par l'hydrogène des dérivés dihalogénés de la benzalacétophénone. Ces composés ayant été obtenus sous les deux formes stéréoisomériques, on pouvait penser que l'on obtiendrait par là les deux isomères hydrogénés correspondants. Les expériences ont porté sur les deux dérivés bromés et sur les deux dérivés iodés.

J'ai utilisé l'action sur les solutions alcooliques de la poudre de zinc employée seule ou en présence d'acide acétique. Le premier procédé ne m'a donné que des produits de condensation, le second m'a fourni en outre une certaine quantité de benzoylphénylacétylène.

Avec le fer réduit par l'hydrogène, les réactions ont été plus nettes : j'ai obtenu d'emblée le benzoylphénylacétylène presque pur,

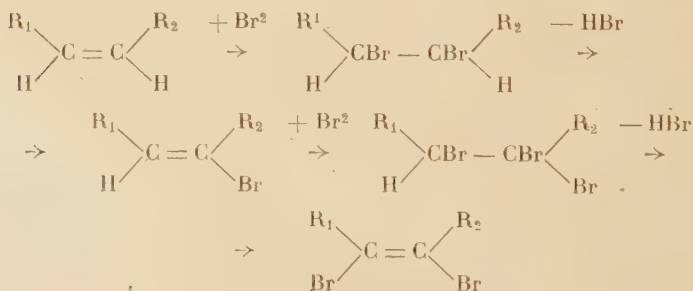
On introduit dans un tube à essai :

0 g. 50 de fer préparé par réduction, 0 g. 50 de dibromure ou diiodure de benzoylphénylacétylène, 4 cm<sup>3</sup> d'alcool à 96° et 0 g. 25 d'acide acétique. Le mélange est porté à l'ébullition pendant quelques instants, puis traité par l'eau, et enfin agité avec de l'éther. La solution étherée abandonne à l'évaporation le benzoylphénylacétylène, que l'on peut purifier très facilement par simple cristallisation.

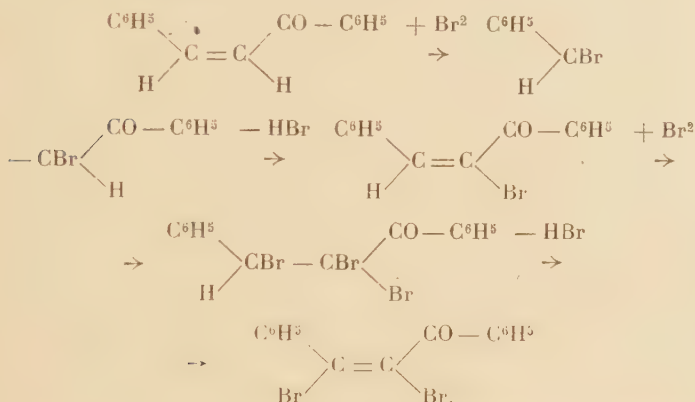
L'action des métaux employés ne conduisait donc pas au but poursuivi, cependant les résultats obtenus n'étaient pas dénués d'intérêt. On voit, en effet, que la dernière opération pourrait constituer une excellente méthode d'obtention du benzoylphénylacétylène, si l'on réussissait à préparer pratiquement la benzalacétophénone dihalogénée.

Bien que ne figurant pas dans le plan de recherches que je m'étais tracé, la préparation pratique de cette substance ne pouvait me laisser indifférent. J'ai cherché à tirer parti de la réaction ci-dessus.

Il suffisait de préparer les dérivés éthyléniques dihalogénés  $C^6H^5 - CX = CX - CO - C^6H^5$  par un autre procédé que la fixation de deux atomes d'halogènes sur le benzoylphénylacétylène lui-même. Nous avons vu, page 13, qu'il n'était pas possible d'obtenir par une autre voie les dérivés diiodés, mais, par contre, que des dérivés analogues avaient été préparés sans passer par le composé acétylénique, en particulier, par la série de réactions :

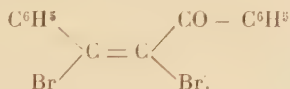


On pouvait espérer de réaliser une semblable suite de réactions à partir de la benzalacétophénone, composé facile à préparer sans passer par la fonction acétylénique.



On aurait eu ainsi le dibromure de benzoylphénylacétylène, à partir duquel on aurait pu avantageusement préparer la cétone acétylénique.

J'ai aisément atteint l'avant-dernier stade, c'est-à-dire la cétone tribromée  $\text{C}^6\text{H}^5 - \text{CHBr} - \text{CBr}^2 - \text{CO} - \text{C}^6\text{H}^5$ , mais quand j'ai voulu franchir la dernière étape pour arriver au composé éthylnique dibromé



je me suis heurté à un obstacle infranchissable : la cétone tribromée abandonne plus facilement (voir page 50) deux atomes de brome  $\text{Br}^2$  qu'une molécule d'acide bromhydrique  $\text{HBr}$  en donnant le dérivé monobromé



J'ai obtenu, il est vrai, le dibromure de benzoylphénylacétylène à partir de la cétone tribromée isomère de la précédente (page 51)  $\text{C}^6\text{H}^5 - \text{CBr}^2 - \text{CHBr} - \text{CO} - \text{C}^6\text{H}^5$  mais cette

substance, on se le rappelle, dérive du benzoylphénylacétylène par l'intermédiaire du bromhydrate,



Il a donc fallu renoncer une fois de plus à préparer la cétone acétylénique à partir de la cétone éthylnique.

Ces nouveaux essais doivent être rapprochés des essais infructueux effectués par S. Ruhemann et E.-R. Watson, puis par E.-R. Watson (voir page 8) et qui avaient pour but d'enlever une molécule d'acide bromhydrique à la bromobenzalacétophénone de Wislicenus  $\text{C}^6\text{H}^5 - \text{CH} = \text{CBr} - \text{CO} - \text{C}^6\text{H}^5$ . Les deux sortes d'insuccès doivent être attribués à une cause commune : l'action protectrice qu'exerce le groupement benzoyle  $\text{C}^6\text{H}^5 - \text{CO} -$ , vis-à-vis des agents alcalins, sur les atomes d'halogène placés dans son voisinage, c'est-à-dire en position  $\alpha$ .

L'atome de brome situé en  $\beta$  est beaucoup plus mobile, et je dois signaler à ce sujet que j'ai obtenu facilement le benzoylphénylacétylène, en traitant, à froid, par la quantité calculée de potasse alcoolique à 24 o/o, la  $\beta$ -bromobenzalacétophénone  $\text{C}^6\text{H}^5 - \text{CBr} = \text{CH} - \text{CO} - \text{C}^6\text{H}^5$ . Mais ainsi que je l'ai déjà souligné, cette substance est préparée au moyen du benzoylphénylacétylène, et ne peut donc pas servir actuellement de matière première pour la préparation de produit.

Tous ces essais ne sont pourtant pas inutiles, ils démontrent que, en vue de la préparation du benzoylphénylacétylène, on devra s'attacher à obtenir un dérivé  $\beta$ -halogéné de la benzalacétophénone.

Peut-être un semblable dérivé pourrait-il être obtenu par action ménagée de réactifs bromurants sur le dibenzoylméthane, autre composé d'accès facile, ou plutôt sur sa forme énolique  $\text{C}^6\text{H}^5 - \text{COH} = \text{CH} - \text{CO} - \text{C}^6\text{H}^5$ . Si l'on réussissait à préparer par cette voie la bromobenzalacétophénone  $\text{C}^6\text{H}^5 - \text{CBr} = \text{CH} - \text{CO} - \text{C}^6\text{H}^5$ , on pourrait aboutir au

benzoylphénylacétylène par l'une des deux réactions que j'ai décrites plus haut : soit directement par enlèvement de HBr au moyen de la potasse alcoolique, employée en solution très concentrée et à froid, soit indirectement par fixation de  $\text{Br}^2$  et enlèvement ultérieur de HBr par l'acétate de potasse, puis de  $\text{Br}^2$  par le fer en présence d'acide acétique, comme on l'a vu plus haut. Cette seconde méthode offrirait probablement plus de sécurité que la première pour l'obtention de quantités un peu notables, à cause des actions secondaires que peut exercer la potasse alcoolique sur la fonction acétylénique.

## II. — Essais de réduction des dérivés monohalogénés de la benzalacétophénone

a)  $\beta$ -Bromobenzalacétophénone  $\text{C}^6\text{H}^5 - \text{CBr} = \text{CH} - \text{CO} - \text{C}^6\text{H}^5$ . — J'ai reconnu que l'on pouvait facilement substituer dans ce produit l'hydrogène au brome. On introduit dans un récipient muni d'un dispositif de reflux : 0 g. 50 de  $\beta$ -bromobenzalacétophénone, 0 g. 80 de fer préparé par réduction au moyen de l'hydrogène, 0 g. 40 d'acide acétique, 3 cc. 50 d'alcool à 96°.

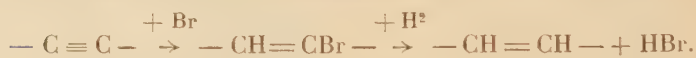
On chauffe pendant une heure puis on traite la masse par 50 g. d'eau, et l'on épuise par l'éther. La solution éthérée abandonne par évaporation une huile qui se prend en masse par simple amorçage avec la benzalacétophénone. On vérifie du reste l'identité du produit obtenu avec cette substance par le point de fusion et l'épreuve du mélange.

En remplaçant le fer par le zinc, on observe une réaction analogue, mais il se forme, en outre, des produits de condensation.

Ce nouveau mode d'obtention de la cétone éthylénique paraît lui aussi donner naissance exclusivement à l'isomère anciennement connu, en tout cas je n'ai pas réussi à mettre en évidence la formation de l'autre isomère.

Ce résultat ne m'a pas surpris : les analogies de coloration et surtout de formes cristallines entre le benzalacétophénone et son dérivé monobromé faisaient soupçonner entre les deux corps des analogies de configuration dans l'espace <sup>(1)</sup>. Il serait intéressant d'établir cette analogie par des déterminations cristallographiques comme cela a été fait pour les dérivés dibromés et diiodés B, mais je n'ai pas encore réussi à obtenir de cristaux susceptibles de se prêter à ces mesures, que j'ai donc été obligé de remettre à plus tard.

Notons, au passage, que la réaction décrite ci-dessus constitue un mode régulier d'hydrogénation partielle de la triple liaison. La fixation d'hydrogène se produit en deux phases



Cette méthode fournit le dérivé éthylénique exempt de composé saturé ; en raison de cet avantage, elle pourra être préférée, pour la préparation de certains composés éthyléniques, à la fixation directe de l'hydrogène sur la triple liaison par les méthodes catalytiques. Chacune des deux opérations se faisant très facilement et avec d'excellents rendements, on peut obtenir ainsi dans de bonnes conditions le composé éthylénique.

Je me propose cependant d'essayer de fixer  $\text{H}^2$  par catalyse sur le benzoylphénylacétylène afin de voir si le produit obtenu est identique au produit d'hydrogénation indirecte.

b) *α-Bromobenzalacétophénone*  $\text{C}^6\text{H}^5 \text{— CH} = \text{CBr — CO — C}^6\text{H}^5$ . — Nous venons de voir que les cristaux de la benzalacétophénone se présentaient sous un facies très analogue à celui des cristaux de son dérivé  $\beta$ -bromé ; nous en avons déduit l'hypothèse que les configurations spaciales de ces deux composés pouvaient être analogues.

---

(1) Voir à ce sujet les considérations générales, p. 79.

Les cristaux de l' $\alpha$ -bromobenzalacétophénone sont très différents de ceux des deux composés précédents ; on doit en conclure, suivant le même raisonnement, que la configuration spéciale du composé  $\alpha$ -bromé pourrait être différente de celle de ces composés et correspondre à celle de l'isomère inconnu de la benzalacétophénone.

Ce second isomère prendrait naissance, sans doute, par la substitution de l'hydrogène au brome dans le composé  $\alpha$ -bromé, tout comme la benzalacétophénone ordinaire était résultée de la réduction du composé  $\beta$ -bromé.

Plusieurs essais effectués dans ce sens ont été négatifs : soumise à l'action du fer ou du zinc en présence d'acide acétique et d'alcool l' $\alpha$ -bromobenzalacétophénone ne paraît pas être sensiblement attaquée. Je n'ai pas réussi à produire la substitution de l'hydrogène au brome.

La seule conclusion à tirer de ces essais est la suivante : l'atome de brome placé en  $\alpha$  par rapport au groupement benzoyle est moins mobile que lorsqu'il est placé en  $\beta$ . Ce résultat est à rapprocher de ce qui a été établi plus haut au sujet de l'action des alcalis. D'une manière générale, on peut affirmer que le brome placé en  $\alpha$  par rapport au groupement benzoyle résiste mieux aux réactifs que s'il se trouve en  $\beta$ .

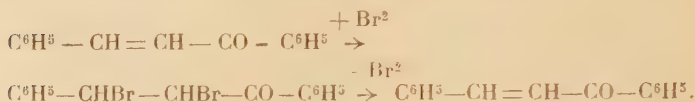
### III. — Passage des deux diphényl

#### 1-3-dibromo-2-3-propanones-1

$C^6H^5 - CHBr - CHBr - CO - C^6H^5$  à la benzalacétophénone

a) *Débromuration du dibromure de la benzalacétophénone* (fus.  $157^0$ ). Ce composé paraît être le produit normal résultant de la fixation de  $Br^2$  sur la benzalacétophénone (page 26). Préparer la benzylidène acétophénone à partir de

cette substance revient donc à effectuer deux opérations inverses : fixation puis élimination de brome,



Malgré son apparente stérilité, ce couple de réactions offre, au point de vue stéréochimique, un intérêt tout particulier, sur lequel nous reviendrons <sup>(1)</sup>. Contentons-nous pour le moment de rappeler que, théoriquement, le composé initial et le composé final devraient être identiques. En d'autres termes, il ne doit pas se produire de changement de configuration spatiale au cours de la double action chimique qui consiste en une fixation de deux atomes d'halogène suivie de leur élimination.



Contrairement aux données théoriques, l'expérience démontre qu'il n'en est pas toujours ainsi : on trouve parfois, à la fin de l'expérience, non pas le composé primitif, mais son isomère stéréochimique ou un mélange des deux.

Voici deux exemples très nets. Si l'on soumet à ce couple de réactions le cinnamate de méthyle instable, on obtient presque exclusivement le cinnamate de méthyle stable <sup>(2)</sup>. Traité de même l'éther citraconique se transforme intégralement en son isomère stéréochimique l'éther mésaconique <sup>(3)</sup>.

Michael a conclu de ces essais et de quelques autres analogues que l'on observait toujours, dans ces conditions, la transformation de l'éther correspondant à l'acide le plus fusi-

<sup>(1)</sup> Voir p. 84.

<sup>(2)</sup> C. LIEBERMANN, *Ber.*, t. XXIV, p. 1107 (1891).

<sup>(3)</sup> A. MICHAEL et O. SCHULTHESS, *J. f. pr. Chem.* (2), t. XLIII, p. 593 (1891).

ble en éther correspondant à l'acide le moins fusible ; ce qui revient à dire, d'une manière plus générale, que le composé instable se transforme en composé stable.

Il y avait beaucoup à espérer de ces réactions pour réaliser l'isomérisation de la benzalacétophénone. Nous avons vu, en effet, que les dérivés dibromés et diiodés de cette substance se présentaient sous deux formes stéréoisomériques, dont l'une, la plus stable, était incolore, tandis que l'autre, instable, était colorée en jaune plus ou moins foncé. Par analogie, on pouvait supposer que la benzalacétophénone elle-même était susceptible d'exister sous la forme incolore, stable, et sous la forme colorée, instable. Le seul de ces deux isomères que l'on connaisse étant coloré, il était naturel de le considérer comme l'isomère instable, et par suite, d'escompter sa transformation en isomère incolore, stable, par fixation puis élimination de brome, conformément aux vues de Michael.

Ici encore les résultats obtenus ont été négatifs.

L'agent débromurant utilisé a été le fer en présence d'acide acétique. L'emploi de ces deux réactifs est très avantageux : la réaction est presque instantanée et le rendement est intégral. Voici la description d'une expérience : on introduit dans un large tube à essai 2 g. de dibromure de benzalacétophénone, 2 g. de fer préparé par réduction, 10 cc. d'alcool à 96°, 2 g. d'acide acétique. On chauffe pendant quelques instants dans un bain porté à 70°, puis on étend d'eau et on épuise par éther. La solution éthérée, lavée au bicarbonate de soude, abandonne par évaporation de la benzalacétophénone ordinaire sensiblement pure : Le produit brut de l'évaporation fond, sensiblement au même point que cette substance (56°-58°, au lieu de 58°-59°). L'épreuve du mélange confirme l'identité des deux composés. Il n'y a donc pas eu d'isomérisation.

b) *Débromuration du second isomère de la diphényl-1-β-dibromo-2-3-propanone-1* (fus. 109°)  $C^6H^5 - CHBr - CHBr - CO - C^6H^5$ . Par perte de deux atomes de brome le dibromure de la benzalacétophénone fournit donc régulièrement la benzalacétophénone ordinaire. D'après la théorie, l'isomère stéréochimique de ce dibromure devrait donner naissance, dans les mêmes conditions, au second isomère de la benzalacétophénone. C'est ce que montrent les schémas suivants qui représentent la configuration dans l'espace des deux isomères dibromés, et les configurations correspondantes obtenues par perte de  $Br^2$ .

On devrait donc s'attendre à obtenir le second isomère de la benzalacétophénone en débromurant la seconde diphényl-dibromopropanone.

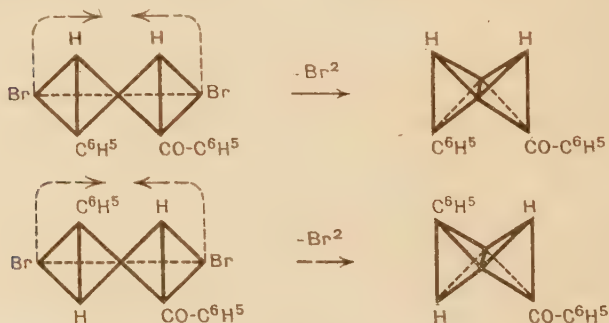


Fig. 5.

J'ai effectué des essais préliminaires, en utilisant non pas ce dernier produit à l'état de pureté, mais un mélange très riche en ce produit <sup>(1)</sup>. Traité dans les conditions mentionnées plus haut, ce mélange m'a donné les mêmes résultats, c'est-à-dire que j'ai obtenu exclusivement la benzalacétophénone ordinaire. Il m'a donc paru superflu de poursuivre ces essais sur un produit porté à un degré de pureté plus avancé.

(<sup>1</sup>) Pour le mode d'obtention de ce mélange, voir p. 26.

#### IV. — Dépolymérisation du dimère de la benzalacétophénone

Par action de l'acide sulfurique sur la benzalacétophénone en solution dans l'anhydride acétique, Wieland <sup>(1)</sup> a obtenu un composé blanc (fus. 134°) auquel il a attribué, en partie à cause de l'absence de coloration, la formule d'un dimère de la benzalacétophénone.

N'ayant plus les mêmes raisons que Wieland de penser que le second isomère de la benzalacétophénone devait être coloré, je me suis demandé si le composé blanc obtenu par cet auteur n'était pas précisément le second isomère cherché. J'ai donc refait une détermination de la grandeur moléculaire.

*Cryoscopie dans le benzène.* — Solvant : 56 g. 70 ; substance : 1 g. 1273 ; abaissement du point cryoscopique : 0°24. Poids moléculaire trouvé : 414 ; théorie pour  $(C^{15}H^{12}O)^2$  : 416.

Le composé de Wieland répond donc bien à la formule d'un dimère  $(C^{15}H^{12}O)^2$ .

J'ai réussi à dépolymériser cette substance en la soumettant à la distillation sous la pression normale. On recueille une huile dans laquelle il ne m'a pas été possible de déceler de composé défini autre que la benzalacétophénone ordinaire.

En résumé les essais les plus variés se sont montrés impuissants à faire apparaître en quantités appréciables le second isomère de la benzalacétophénone.

---

(1) Ber. t. XXXVII, p. 1147 (1904).

2<sup>e</sup> ESSAIS D'OBTENTION DU STÉRÉOISOMÈRE  
DE L' $\alpha$ -BROMOBENZALACÉTOPHÉNONE  
 $C^6H^5 - CH = CBr - CO - C^6H^5$

J'ai exposé dans ce qui précède que les préparations de la benzalacétophénone ne paraissaient fournir que l'un des deux isomères prévus par la théorie. Je serai moins affirmatif en ce qui concerne le dérivé  $\alpha$  bromé.

La préparation de ce corps (page 26) donne toujours un résidu d'huile incristallisable, qui se transforme par simple chauffage à 200° en produit ordinaire cristallisable. Contrairement à ce qui a été affirmé parfois dans des cas analogues, j'estime que l'on ne peut pas considérer comme un isomère défini une huile résiduelle incristallisable; tout au plus peut-on supposer dans ce liquide la présence du second isomère en proportions indéterminées.

La formation simultanée des deux isomères dans le cas de l' $\alpha$ -bromobenzalacétophénone paraît très vraisemblable, et c'est à la présence du second isomère que je crois pouvoir attribuer la résistance à la cristallisation des huiles résiduelles. Cette opinion est basée sur le fait, qu'un échantillon d'une de ces matières, soumis à la distillation, fournit sans résidu appréciable et sans perte de poids notable, un produit parfaitement cristallisable: l'absence de cristallisation avant la distillation ne paraît donc pas devoir être rapportée à la présence d'impuretés.

Cependant tous mes efforts pour amorcer la cristallisation de ces huiles ont été vains: il convient donc, pour le moment, de n'accepter qu'avec des réserves l'existence du second isomère dans ces huiles.

Les préparations qui viennent d'être mentionnées ont été effectuées à partir du dibromure de la benzalacétophénone, fusion 157°. Il était intéressant de refaire les mêmes préparations à partir de l'isomère stéréochimique de ce composé,

fusion 109°. Si le premier fournissait par perte de HBr l' $\alpha$ -bromobenzalacétophénone déjà connue, le second aurait dû fournir théoriquement l'isomère stéréochimique cherché de l' $\alpha$ -benzalacétophénone. C'est ce que montrent les schémas suivants :

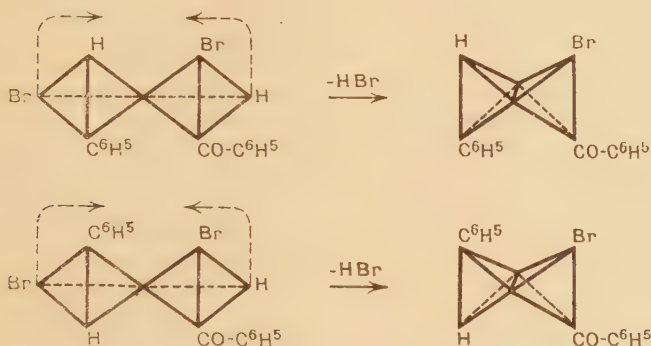


Fig. 6.

L'expérience en a décidé autrement et j'ai dû reconnaître que les deux dérivés dibromés, traités de la même manière, engendrent la même  $\alpha$ -bromobenzalacétophénone.

Je ne m'en suis pas tenu là. Bien que ces préparations aient été effectuées à une température relativement basse, il y avait lieu de redouter l'action isomérisante de la chaleur; d'après ce que nous avons vu ci-dessus, le second isomère cherché pourrait être très sensible à l'action de la chaleur. Des essais de préparation ont été conduits à la température ordinaire.

Le composé dibromé à traiter était pulvérisé et introduit dans un récipient avec un large excès de solution alcoolique d'acétate de potasse 1/3. Le récipient bouché était maintenu dans l'obscurité et agité fréquemment.

Les deux dérivés dibromés isomériques ont donné naissance au même produit, l' $\alpha$ -bromobenzalacétophénone déjà connue. La seule différence observée résidait dans la vitesse

de réaction qui s'est révélée plus grande, comme on pouvait s'y attendre, pour le dérivé dibromé le plus soluble.

Des essais d'isomérisation par la chaleur, la lumière ou les acides n'ont abouti à aucune conclusion nette.

Il ne m'est donc pas possible d'affirmer que j'ai eu entre les mains l'isomère stéréochimique de l' $\alpha$ -bromobenzalacétophénone.

### 3<sup>e</sup> ESSAIS D'OBTENTION DU STÉRÉOISOMÈRE DE LA $\beta$ -BROMOBENZALACÉTOPHÉNONE $C^6H^5 - CBr = CH - CO - C^6H^5$

Je n'avais à ma disposition qu'une seule méthode de préparation de ce composé, celle qui a été déjà décrite page 28 : la fixation de HBr sur le benzoylphénylacétylène.

Cette fixation se produit en proportions sensiblement théoriques, et, dans la très faible quantité d'huiles résiduelles que m'a procuré la purification, je n'ai pas réussi à déceler la présence d'un isomère.

L'action isomérisante de la chaleur a été essayée sans succès : j'ai simplement constaté la décomposition presque totale du produit, avec mise en liberté d'acide bromhydrique.

En résumé, si l'on excepte quelques indications recueillies à propos de l' $\alpha$  bromobenzalacétophénone, on doit conclure de la longue série d'expériences précédentes que la benzalacétophénone et ses deux dérivés monobromés ne sont pratiquement isolables que sous l'une de leurs deux formes stéréoisomériques.

---

## CHAPITRE V

### L'ISOMÉRIE ÉTHYLÉNIQUE DES STYROLÈNES $\omega$ -BROMÉS

Au cours de mes recherches sur les benzalacétophénonés monobromés, ainsi qu'on l'a vu dans le chapitre III, j'ai réussi à isoler pour la première fois l'isomère stéréochimique d'un composé connu depuis longtemps : le styrolène  $\omega$ -bromé  $C^6H^5 - CH = CHBr$ . Je crois devoir donner quelques détails complémentaires sur ce nouveau cas d'isomérisation éthylénique.

Cette isomérisation tire un intérêt spécial du fait très peu fréquent que les deux styrolènes  $\omega$ -bromés stéréoisomériques sont liquides à la température ordinaire, tout en présentant d'incontestables caractères de pureté; en particulier, la constance du point de fusion après cristallisation fractionnée. Les cas analogues sont extrêmement rares, et l'on n'en sera pas surpris si l'on veut bien se rappeler les difficultés que présentent la séparation de tels isomères, difficultés auxquelles il a été déjà fait allusion (page 3).

La cristallisation fractionnée par les techniques habituelles ne peut être ici d'aucun secours. On pourrait utiliser, il est vrai, la rectification fractionnée, puisque les stéréoisomères ne bouillent généralement pas au même point; mais le voisinage des points d'ébullition oblige à une longue série de distillations, dont l'efficacité peut être diminuée ou même annulée par les phénomènes de transmutation sous l'influence de la chaleur<sup>(1)</sup>.

---

(1) Il convient de mentionner, dans cet ordre d'idées, les intéressantes recherches de G. CHAVANNE sur la séparation des dichlorures d'acétylène (*Bull. Soc. Chim. Belge*, t. XXVI, p. 287 (1912)) et des  $\alpha$  bromopropènes (*Comptes Rendus*, t. CLVIII, p. 1698 (1914)) ainsi que celles de H. VAN DE VALLE sur la séparation des dibromures d'acétylène (*Bull. Soc. Chim. Belge*, t. XXVII, p. 209 (1913)).

*Couleur et odeur.* — L'examen superficiel des deux isomères révèle immédiatement deux particularités frappantes : l'un des deux corps, celui qui était anciennement connu, manifeste une légère coloration jaune pâle, qui se fonce à la longue, tandis que l'autre est et reste incolore. De plus, ils ne possèdent pas la même odeur : le premier a une odeur agréable rappelant la jacinthe, le second a une odeur empyreumatique rappelant le goudron de houille.

Cette observation n'est pas sans intérêt au point de vue de l'industrie des parfums : de nombreux parfums synthétiques ou naturels sont des composés à fonctions éthyléniques et chacun de ceux-ci peut, par conséquent, se présenter sous plusieurs formes stéréoisomériques. Or, la preuve en est faite par l'exemple ci-dessus, un changement d'odeur peut accompagner le changement de configuration spatiale de la molécule : il ne sera donc pas indifférent de préparer l'un quelconque des isomères stéréochimiques. Cette remarque est d'autant plus importante qu'un changement de configuration est parfois susceptible de se produire très facilement sous la seule influence de la lumière, comme on va le voir dans le paragraphe suivant.

*Transmutation.* — Les deux composés paraissent être stables sous l'influence de la chaleur : on peut les distiller dans le vide sans modifier leur point de fusion.

En revanche, ils sont très sensibles, quoique d'une façon inégale, à l'action de la lumière. Exposés à la lumière solaire, ils se transforment tous les deux rapidement, et l'on observe au bout de peu de temps, pour chacun d'eux, un abaissement du point de fusion.

Cette simple expérience laisse prévoir que, dans certaines conditions, il peut s'établir un équilibre entre les deux formes. L'existence d'un état d'équilibre entre les deux formes stéréoisomériques d'un composé éthylénique a été déjà plusieurs fois signalée ; j'ai eu l'occasion d'en citer un

exemple très net, à propos des dibromobenzalacétophénone (page 12). Mais ici, grâce à un concours de circonstances avantageuses, l'obtention de l'état d'équilibre peut être observée avec une facilité et une netteté remarquables. Je me contenterai d'exposer deux expériences très concluantes :

a) On introduit séparément, dans deux tubes à essai, les deux isomères purs et, dans un troisième, leur mélange à parties égales. Si l'on prend aussitôt le point de fusion du contenu des trois tubes, on trouve respectivement pour les deux premiers :  $+ 7^{\circ}$  et  $- 7^{\circ}$ , tandis que le contenu du troisième ne cristallise que difficilement dans la neige carbonique et se trouve complètement fondu en dessous de  $- 20^{\circ}$ . On expose alors les tubes à la lumière solaire pendant une heure, et l'on prend de nouveau les points de fusion : dans chacun des trois tubes le liquide cristallise facilement dans le mélange réfrigérant et donne comme point de fusion finissante  $+ 2^{\circ}$  environ. Bien distincts avant l'insolation, ces liquides se sont donc transformés en un mélange unique.

b) On expose simultanément à la lumière solaire deux tubes contenant séparément les deux isomères et l'on prend de temps à autre les points de fusion.

Dans le tube qui contenait primitivement l'isomère anciennement connu (fusion  $+ 7^{\circ}$ ), on constate que le point de fusion finissante s'abaisse graduellement pour se fixer aux environs de  $+ 2^{\circ}$ .

Dans le tube où l'on avait introduit l'isomère nouveau (fusion  $- 7^{\circ}$ ), on observe aussi, au début, un abaissement de la température de fusion. Cet abaissement d'abord assez lent s'accélère bientôt, jusqu'au point où la cristallisation ne peut être que difficilement amorcée. La température de fusion finissante passe par un minimum et s'élève aussitôt pour atteindre et se fixer sensiblement au même point,  $+ 2^{\circ}$ , que, dans le cas de l'autre isomère.

| Durée de l'insolation<br>minutes | Points de fusion finissante |                     |
|----------------------------------|-----------------------------|---------------------|
|                                  | Premier<br>isomère          | Deuxième<br>isomère |
| 0. . . . .                       | + 6 <sup>05</sup>           | — 7 <sup>0</sup>    |
| 3. . . . .                       | + 6 <sup>0</sup>            | — 7 <sup>0</sup>    |
| 8. . . . .                       | + 5 <sup>0</sup>            | — 7 <sup>0</sup>    |
| 13. . . . .                      | + 4 <sup>0</sup>            | — 7 <sup>05</sup>   |
| 18. . . . .                      | + 3 <sup>05</sup>           | — 8 <sup>0</sup>    |
| 23. . . . .                      | + 3 <sup>05</sup>           | — 8 <sup>0</sup>    |
| 28. . . . .                      | + 3 <sup>0</sup>            | — 8 <sup>0</sup>    |
| 38. . . . .                      | + 2 <sup>05</sup>           | — 8 <sup>0</sup>    |
| 48. . . . .                      | + 2 <sup>05</sup>           | — 9 <sup>0</sup>    |
| 58. . . . .                      | + 2 <sup>05</sup>           | — 2 <sup>0</sup>    |
| 62. . . . .                      | + 2 <sup>05</sup>           | — 6 <sup>0</sup>    |
| 64. . . . .                      | + 2 <sup>05</sup>           | — 2 <sup>0</sup>    |
| 66. . . . .                      | + 2 <sup>05</sup>           | + 0 <sup>05</sup>   |
| 76. . . . .                      | + 2 <sup>05</sup>           | + 2 <sup>0</sup>    |
| 146. . . . .                     | + 2 <sup>0</sup>            | + 2 <sup>0</sup>    |

Pendant les 23 premières minutes, l'insolation a été faible (fin d'un après-midi); l'expérience a été continuée le lendemain vers midi.

Ces expériences se prêtent à des mesures qui seront effectuées dès que les circonstances le permettront. Dès maintenant, elles suscitent plusieurs remarques :

1<sup>0</sup> L'équilibre est très déplacé en faveur de l'isomère au point de fusion le plus élevé, c'est-à-dire de l'isomère anciennement connu, qui est, par conséquent, l'isomère stable;

2<sup>0</sup> Contrairement à toute attente, *c'est l'isomère stable qui se transforme le plus facilement* sous l'influence de la lumière. Cette curieuse observation a été confirmée : conservé à la demi-obscurité pendant 3 mois, l'isomère stable a subi la transformation complète jusqu'à l'équilibre, tandis que, dans les mêmes conditions, l'autre s'est maintenu sans aucune modification.

Cette anomalie étrange semble se trouver en contradiction avec la loi d'action de masse, telle qu'elle est généralement interprétée. On admet, en effet, que si un système chimique A se transforme d'une manière réversible en un autre système chimique B, l'état d'équilibre est atteint quand les proportions relatives de A et de B dans le mélange sont telles qu'il se transforme à chaque instant le même poids de A et de B. En d'autres termes, l'état d'équilibre ne serait pas le résultat d'un arrêt des transformations : il serait dû au fait que les pertes subies à chaque instant par l'un des systèmes, en raison de sa transformation partielle, sont exactement compensées par les gains provenant de la transformation inverse.

Cette conception ne peut pas rendre compte des faits observés lors de la transmutation des styrolènes  $\omega$ -bromés. Ici, le système A (isomère stable) se transforme en B (isomère instable)  $A \rightarrow B$ , dans des conditions où B ne manifeste aucune tendance à donner la réaction inverse,  $B \rightarrow A$ . En conséquence, la transformation de A en B n'étant pas compensée devrait se produire intégralement sans équilibre, d'après la loi d'action de masse.

Puisque l'on constate, au contraire, l'existence d'un état d'équilibre entre A et B, il faut admettre qu'à un moment donné A cesse de se transformer en B. L'équilibre serait donc le résultat d'un arrêt pur et simple des transformations, et tout se passerait comme si une partie seulement des molécules de A étaient capables de subir la transformation.

Précisément P.-Th. Muller <sup>(1)</sup> a démontré que l'on pouvait exprimer correctement, au point de vue mathématique, l'allure d'une réaction limitée, en l'assimilant à une réaction non limitée où seule est considérée comme masse active la masse qui doit se transformer pour atteindre l'état d'équi-

---

<sup>(1)</sup> *Soc. Chim.* (3), t. XIX, p. 337 (1898). Je tiens à remercier ici M. le Professeur DELEPINE qui a bien voulu me faire bénéficier à plusieurs reprises de sa documentation érudite.

libre, le reste jouant le rôle d'un diluant inerte. D'après cette conception, une partie seulement des molécules de A seraient susceptibles de se transformer. Au terme de cette évolution, le mélange ne serait plus le siège de nouvelles transformations : ce serait la mort chimique du mélange. Les faits observés dans le cas des styrolènes  $\omega$ -bromés s'accordent beaucoup mieux avec cette seconde interprétation qu'avec la première.

Cette question appelle de nouvelles recherches.

3<sup>o</sup> Les propriétés organoleptiques se modifient au fur et à mesure que progressent les transformations. L'odeur du mélange d'équilibre est la même dans tous les cas et se rapproche de celle de l'isomère stable.

4<sup>o</sup> Les recherches en vue de l'obtention à l'état de pureté d'isomères éthyléniques doivent être entourées de précautions extrêmes pour éviter les influences isomérisantes. La préparation et la purification des styrolènes  $\omega$ -bromés ont été effectuées dans l'obscurité presque complète.

On voit, en effet, qu'il suffit d'un temps très court d'exposition à la lumière pour que le second isomère puisse passer inaperçu, et il paraît naturel d'attribuer à cette cause les insuccès de ceux qui ont cherché précédemment à isoler le second isomère du styrolène  $\omega$ -bromé. C'est ainsi que C. Liebermann <sup>(1)</sup> a noté dans certains cas le point de fusion  $+ 2^{\circ}$  qui est précisément le point de fusion du mélange d'équilibre. De même, K. v. Auwers <sup>(2)</sup>, dans la longue série d'expériences qu'il consacra à la recherche du second isomère, obtint parfois également des échantillons de styrolène  $\omega$  bromé dont la fusion se produisait « entre  $0^{\circ}$  et  $+ 7^{\circ}$  ». Ces divers échantillons ont, sans aucun doute, subi une transformation isomérique sous l'influence de la lumière.

---

<sup>(1)</sup> *Berichte*, t. XXVII, (1894), p. 3041.

<sup>(2)</sup> *Berichte*, XLV, 1912, p. 2795.

## CHAPITRE VI

### CONSIDÉRATIONS STÉRÉOCHIMIQUES

Les faits expérimentaux exposés dans les chapitres précédents comportent, au point de vue de la stéréochimie, des conclusions que nous allons essayer de dégager dans les pages suivantes.

Nous passerons successivement en revue les divers points sur lesquels j'ai apporté des documents nouveaux.

#### LA COLORATION

J'ai signalé, dans le chapitre premier, les différences de coloration que présentent entre eux les deux stéréoisomères des dérivés dibromés et diiodés de la benzalacétophénone : l'isomère que nous avons désigné par la lettre A est incolore, tandis que l'isomère B est coloré : en jaune pâle, dans le cas du dérivé bromé, en jaune citron, dans le cas du dérivé iodé. Une observation analogue a été faite également pour les deux styrolènes  $\omega$ -bromés.

Bien qu'assez rarement observée, cette particularité ne doit pas être considérée comme exceptionnelle. Il y a tout lieu de supposer, en effet, que, le plus souvent, les deux isomères éthyléniques se distinguent l'un de l'autre par leur pouvoir absorbant pour certaines radiations, comme ils se distinguent, du reste, par la plupart de leurs propriétés physiques. Si les observations analogues à celles que j'ai faites sont relativement rares, cela tient à ce que la plupart des stéréoisomères décrits jusqu'à ce jour ne présentent pas de bandes d'absorption dans la lumière visible. Mais dès que l'on s'adresse à des molécules dont la constitution comporte des groupements dits « chromophores », on pourra constater

des différences de coloration : c'est ainsi que les deux diphényldinitroéthylènes  $C^6H^5 - CNO^2 = CNO^2 - C^6H^5$  sont colorés <sup>(1)</sup>, mais avec des intensités différentes. Les différences apparaissent plus nettement encore si les bandes d'absorption de l'un des deux isomères ne coïncident pas avec celles de l'autre, et surtout si celles de l'un se répartissent dans le spectre visible tandis que celles de l'autre se maintiennent dans la partie ultraviolette.

#### RELATIONS ENTRE LA TEMPÉRATURE DE FUSION LA COLORATION ET LA STABILITÉ

La comparaison d'un certain nombre de couples d'isomères éthyléniques a fait apparaître la règle empirique suivante : l'isomère qui a le point de fusion le plus élevé est en même temps le moins coloré et le plus stable.

Comme toutes les règles empiriques, celle-ci n'offre pas un caractère de généralité absolue. Elle se vérifie ici dans le cas des dérivés dibromés et diiodés de la benzalacétophénone, mais elle est partiellement en défaut pour les styrolènes  $\omega$ -bromés : dans ce cas, l'isomère qui a le point de fusion le plus élevé est aussi le plus stable, mais il est, en même temps le plus coloré. D'autres exceptions ont été déjà signalées.

Il est intéressant de voir si cette règle pourrait nous permettre de faire quelques prévisions au sujet des stéréoisomères que, malgré de nombreux efforts, je n'ai pas encore réussi à isoler.

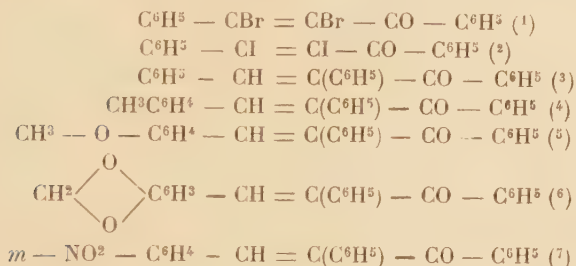
1° *La Benzalacétophénone*  $C^6H^5 - CH=CH - COC^6H^5$ . — Le composé connu sous ce nom est l'un des deux isomères possibles : il est coloré en jaune pâle. Quelles peuvent être les propriétés de son isomère inconnu ? Ce corps est vraisemblablement incolore, si l'on en juge par analogie

---

(1) J. SCHMIDT, *Ber.*, t. XXXIV, p. 619 (1901).

avec divers dérivés de la benzalacétophénone dont on connaît les deux formes isomériques :

*Dérivés de la benzalacétophénone existant sous deux formes stéréoisomériques, l'une colorée et l'autre incolore.*



D'un autre côté, les essais très variés que j'ai tentés en vain pour obtenir ce second isomère démontrent que ce corps est peu stable, moins stable, en tous cas, que l'isomère connu.

Enfin l'isomère le moins stable étant très généralement le plus fusible, on est en droit de penser que le point de fusion du second isomère doit être inférieur à  $58^\circ$ , point de fusion de l'isomère connu.

Ainsi donc, si l'on parvient à isoler la seconde benzalacétophénone, on constatera, selon toute probabilité, qu'elle fond en dessous de  $58^\circ$ , qu'elle est incolore et qu'elle est relativement peu stable.

$2^\circ$   $\beta$ -Bromobenzalacétophénone  $\text{C}^6\text{H}^5 - \text{CBr} = \text{CH} - \text{CO} - \text{C}^6\text{H}^5$ . — Ce corps se rapproche beaucoup du précé-

(1) Ch. DUFRAISSE, *Comptes Rendus*, t. CLVIII, p. 1691 (1914).

(2) Ch. DUFRAISSE, *ibid.*, t. CLXX, p. 1262 (1920).

(3) H. STOBBE et K. NIEDENZU, *Ber.*, t. XXXIV, p. 3897 (1901).

(4) A. KLAGES et F. TETZNER, *Ber.*, t. XXXV, p. 3966 (1902).

(5) A. KLAGES et F. TETZNER, *Ber.*, t. XXXV, p. 3971 (1902).

(6) H. STOBBE et F. J. WILSON, *Lieb. An. t. CCCLXXIV*, p. 239 (1910).

(7) H. STOBBE et F. J. WILSON, *ibid.*, p. 249.

dent, aussi bien par sa coloration que par la forme de ses cristaux. L'isomère inconnu sera donc, sans doute, lui aussi très analogue à l'isomère inconnu de la benzalacétophénone : c'est-à-dire qu'il sera incolore, plus fusible et moins stable que l'isomère connu.

$3^0$   $\alpha$ -Bromobenzalacétophénone  $C^6H^5 - CH = CBr - CO - C^6H^5$ . — Ce corps est nettement distinct des deux précédents par sa forme cristalline. De plus nous avons vu que la légère coloration qu'il manifeste pourrait bien être celle d'un produit d'oxydation.

Dans ce cas l'isomère inconnu devrait être coloré, peu stable, et posséder un point de fusion inférieur à  $44^0$ .

Cette dernière prévision laisse peu d'espoir d'aboutir à l'obtention de ce corps : si l'on réussissait à le préparer, on ne parviendrait vraisemblablement pas à le faire cristalliser, pour peu qu'il se trouve souillé de son isomère, même en proportions relativement faibles, car l'isomère connu lui-même reste très facilement en surfusion, et par amorçage il cristallise d'une manière nettement plus paresseuse que la benzalacétophénone ou son dérivé  $\beta$ -bromé.

Il y aura donc intérêt à reprendre les études qui font l'objet de ce travail, en s'adressant à des molécules dont les points de fusion soient sensiblement plus élevés que ceux de la benzalacétophénone et de ses dérivés monobromés, et dont, par suite, la tendance à la cristallisation soit plus grande que dans le cas actuel.

#### LES PROPRIÉTÉS CRISTALLOGRAPHIQUES

Les propriétés cristallographiques des isomères éthyléniques n'ont encore été l'objet d'aucune recherche d'ensemble. Une telle étude présenterait assurément le plus vif intérêt. Faute de renseignements généraux sur cette question, nous nous bornerons à examiner deux points particuliers qui ont

été l'objet, au cours de ce travail, d'observations précises : 1<sup>o</sup> configuration spatiale et isomorphisme ; 2<sup>o</sup> les formes cristallines multiples.

1<sup>o</sup> *Configuration spatiale et isomorphisme.* — Les déterminations cristallographiques que j'ai effectuées sur la dibromobenzalacétophénone B et sur le dérivé diiodé correspondant ont établi entre ces deux composés des relations d'isomorphisme. J'en ai conclu que les molécules de ces deux composés répondraient à la même configuration spatiale.

À ce sujet, je désirerais faire observer que cette méthode cristallographique de comparaison des configurations spatiales me paraît avoir une supériorité marquée sur tout autre.

Les auteurs qui ont déjà comparé entre elles les configurations de composés éthyléniques se sont basés sur des analogies de propriétés physiques ou chimiques. Ainsi, par exemple, dans une famille de composés éthyléniques, on rapportera au même type de formule dans l'espace tous les corps qui ont un point de fusion plus élevé que leur isomère stéréochimique, ou bien tous ceux qui sont plus stables, ou encore ceux qui donnent plus facilement une réaction chimique déterminée (élimination d'eau, d'acides halohydriques, etc.). Or l'influence qu'exerce sur les propriétés d'une molécule le mode de groupement des atomes dans l'espace s'est révélée comme étant de nature fort complexe : les irrégularités les plus déconcertantes ont été constatées d'une manière indubitable, nous en signalerons encore quelques-unes dans les pages suivantes.

En conséquence, il est difficile d'accorder une grande valeur objective aux méthodes de comparaison basées sur des analogies de propriétés physiques ou chimiques. La suspicion doit même s'étendre à des cas où la légitimité de l'emploi de ces méthodes pourrait sembler évidente *à priori*. Ainsi dans une série de composés éthyléniques halogénés, si

L'on remplace l'halogène par un autre, il semblerait évident que l'on doit obtenir une nouvelle série absolument parallèle à la première et présentant avec elles les analogies les plus étroites : il n'en est rien, et même dans ce cas, A. Michael l'a établi <sup>(1)</sup>, il convient d'être très circonspect pour admettre *à priori* des analogies. Ainsi donc les analogies de fusibilité, de stabilité et de coloration des isomères B de la dibromo et de la diiodobenzalacétophénone ne nous auraient pas permis d'affirmer la similitude des configurations de ces deux corps.

La méthode cristallographique ne me semble pas affectée de ces incertitudes. La forme cristalline d'un corps est en relation directe avec la structure intime de ses molécules <sup>(2)</sup>, et l'on sait que la moindre modification de cette structure se répercute aussitôt sur les cristaux par des transformations parfois très profondes : pour nous en tenir à l'ordre des faits qui nous occupent, on sait que les deux isomères éthyléniques, composés pourtant bien voisins l'un de l'autre au point de vue chimique, se présentent sous des formes cristallines complètement différentes. Par conséquent, si deux sortes de molécules, de constitutions chimiques très voisines consentent à se mouler dans des formes cristallines semblables, on doit voir dans ce fait une preuve directe de la similitude de leurs structures. Cette preuve est d'autant plus précieuse qu'elle peut être basée sur un ensemble de mesures précises et qu'elle est ainsi à l'abri de toute erreur pouvant provenir d'apparences trompeuses <sup>(3)</sup>.

---

(1) Cet auteur résume ses observations à ce sujet dans une loi suivant laquelle le chlore et le brome ne peuvent pas être considérés comme équivalents au point de vue stéréochimique *J. f. prak. Chem.* (2), t. LII, p. 348 (1895).

(2) On consultera avec fruit à ce sujet la remarquable conférence qui a été faite en 1914 à l'Association britannique pour l'avancement des Sciences, par le Professeur W. J. Pore, dont on connaît les belles études de cristallographie chimique.

(3) C'est pour cette raison que je n'ai pas conclu d'une manière ferme à une analogie de configuration spéciale entre la benzalacéto-

Il convient d'ajouter que la réciproque n'est pas exacte : deux composés éthyléniques de même configuration spatiale peuvent se présenter sous des formes cristallines différentes. Du reste un même corps peut parfois être obtenu sous plusieurs formes, dans le cas de polymorphisme.

2° *Les formes cristallines multiples.* — L'isomère B de la diiodobenzalacétophénone a été obtenu sous deux formes cristallines (page 19) qui diffèrent aussi bien par leur facies que par diverses propriétés et, en particulier, par leur point de fusion.

Cette observation est à rapprocher de celles qui ont été faites à propos de l'acide cinnamique, de même qu'à propos des *p* et *m*-nitrobenzaldehydesoxybenzoïnes. Nous allons passer en revue les trois ordres de faits : *a*, les acides cinnamiques ; *b*) les *p* et *m*-nitrobenzaldehydesoxybenzoïnes ; *b*) les diiodobenzalacétophénones.

*a) Acide cinnamique.* — Il n'est pas actuellement dans mes intentions de prendre part à la vive controverse qui s'est engagée entre de nombreux auteurs sur le polymorphisme de l'acide cinnamique. Je me contenterai de donner un bref exposé de la question, afin de montrer comment le cas de la diiodobenzalacétophénone se rattache à celui de l'acide cinnamique. J'apporte ainsi une nouvelle pièce au dossier, il appartient à l'avenir de porter un jugement définitif sur l'ensemble de ces faits très curieux.

En dehors de l'acide cinnamique ordinaire, anciennement connu, il a été décrit trois autres acides dont les points de fusion sont respectivement 68° (1), 57° (2) et 42° (3).

Ces trois derniers acides ont entre eux une très grande

---

phénone et son dérivé  $\beta$ -bromé : seules des mesures cristallographiques pourraient me permettre d'être affirmatif sur ce point.

(1) C. LIEBERMANN, *Ber.*, t. XXIII, p. 2510 (1890).

(2) C. LIEBERMANN, *Ber.*, t. XXIII, p. 141 (1890).

(3) E. ERLMEYER, *SEN. Lieb. An.*, t. CCLXXXVII, p. 1 (1895).

parenté et ils se transforment facilement les uns dans les autres. Ils ont été considérés par certains auteurs comme trois formes polymorphiques d'un seul et même acide, par d'autres, comme trois isomères chimiques distincts; enfin d'autres auteurs ont adopté une solution mixte et croient à l'existence de deux acides, en plus de l'acide ordinaire, l'un monomorphe et l'autre dimorphe.

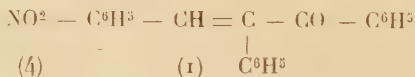
Les principaux auteurs qui y sont intervenus dans le débat sont : C. Liebermann, E. Erlenmeyer Sen et Jun, A. Michael, E. Biilmann, Paal et Hartmann, Størmer, H. Stobbe, J. Meyer, etc.

Les faits les plus saillants à signaler sont les brillantes expériences de E. Biilmann <sup>(1)</sup>, sur la formation successive des trois corps à partir de l'un quelconque d'entre eux. Ce savant a conclu à l'identité chimique des trois acides, et il a réussi à convaincre C. Liebermann <sup>(2)</sup> qui avait été pourtant l'un des partisans de la thèse opposée.

Cette conviction n'a cependant pas été partagée par tout le monde; en particulier, H. Stobbe <sup>(3)</sup> a cru pouvoir déduire de ses propres expériences l'existence réelle de deux isomères, l'un (fus. 68°) monomorphe, et l'autre (fus. 42° et 58°) dimorphe.

Le différend n'est pas encore tranché.

b) *Les p et m-nitrobenzaldésoxybenzoïnes*. — H. Stobbe et F.-J. Wilson <sup>(4)</sup> ont découvert trois composés distincts répondant à la formule de la paranitrobenzaldésoxybenzoïne.



Ces trois corps, désignés par les lettres A, B et C, leur

<sup>(1)</sup> *Ber.*, t. XLII, p. 182 (1909).

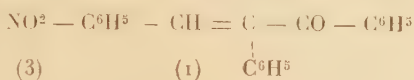
<sup>(2)</sup> *Ber.*, t. XLII, p. 1027 (1909).

<sup>(3)</sup> *Ber.*, t. XLIV, p. 2739 (1911).

<sup>(4)</sup> *Lieb. An.*, t. CCCLXXIV, p. 237 (1910).

apparaissent nettement comme étant des entités chimiques, et non comme étant des formes de polymorphisme.

Les mêmes auteurs ont fait des observations analogues pour trois métanitrobenzaldésoxybenzoïnes



mais, dans ce cas, les corps B et C pourraient être les 2 formes cristallines d'une même substance chimique.

c) *Les diiodobenzalacétophénones*. — J'ai obtenu, à mon tour, trois diiodobenzalacétophénones



(page 19), que j'ai désignées par les lettres A, B<sub>α</sub> et B<sub>β</sub>.

La parenté de cette observation avec celle des auteurs précédents est manifeste.

Particularité curieuse à noter : je n'ai pas réussi à obtenir les formes B<sub>α</sub> et B<sub>β</sub> du dérivé dibromé correspondant.

En vue de cette préparation, j'ai maintenu pendant longtemps le corps dibromé B à sa température de fusion, en essayant de temps en temps d'amorcer la cristallisation par le frottement d'une baguette de verre ; je l'ai également mis en contact pendant plusieurs mois avec une petite quantité de solvant (alcool, benzène ou anhydride acétique). Ces deux procédés, qui se sont montrés fort efficaces pour la transformation de B<sub>α</sub> en B<sub>β</sub> dans le cas du dérivé iodé, ne m'ont pas donné de résultats dans le cas du dérivé dibromé.

Cette différence d'allure entre le composé dibromé B et son analogue le composé diiodé B<sub>α</sub> est surprenante, si l'on tient compte des relations étroites que nous avons établies entre ces deux corps. Elle laisse soupçonner une action spécifique de l'iode, action qui doit résider, de toute évidence, dans l'affinité chimique propre de cet élément.

Cette raison ainsi que les différences d'altérabilité entre

$B_{\alpha}$  et  $B_{\beta}$  (p. 21) tendraient à faire considérer ces deux corps comme de véritables isomères chimiques.

Cependant il convient de réserver provisoirement toute conclusion ferme en cette matière : il existe une telle solidarité entre les trois sortes de faits qui viennent d'être mentionnés qu'il n'est pas rationnel de traiter l'un d'eux isolément. S'il y a isomérisie chimique dans un cas, la même isomérisie se retrouvera sans doute dans les autres cas.

Ce problème sera certainement des plus difficiles à résoudre, d'autant qu'il est en relation avec le problème général du polymorphisme que présentent de nombreuses substances organiques.

Pour s'en tenir au seul point de vue stéréochimique, on devra remarquer que, dans les exemples connus, cette propriété de donner facilement plusieurs formes cristallines ne paraît appartenir qu'à l'un des deux isomères stéréochimiques lequel, dans deux exemples tout au moins, se trouve être l'isomère instable. Certaines configurations spaciales sont donc plus aptes que d'autres à présenter le phénomène du polymorphisme.

#### LES RÉACTIONS D'ADDITION ET D'ÉLIMINATION.

Wislicenus dans l'important mémoire qu'il a publié en (1888) <sup>(1)</sup> a appliqué la théorie du tétraèdre à ces sortes de réactions. Les déductions, pourtant très logiques, de ce savant ont été souvent contredites par l'expérience : à côté de réactions « normales », c'est-à-dire conformes à la théorie, on a constaté nombre de réactions anormales <sup>(2)</sup>. Nous touchons là à l'un des points les plus difficiles de l'adaptation à l'isomérisie éthylénique de la théorie du tétraèdre. Il n'entre pas

---

<sup>(1)</sup> *König Sachs's Ges.*, t. XIV, p. 1 (1888).

<sup>(2)</sup> On trouvera de précieux renseignements sur ce sujet dans une communication de P. PFEIFFER, *Zeit. f. phys. chem.*, t. XLVIII, p. 40 (1904).

dans le cadre de ce travail de faire une étude approfondie de cette question très controversée, qui sera, du reste l'objet de publications ultérieures : je rappellerai simplement que les réactions normales sont celles qui ne mettent en jeu que les valences directement intéressées par les processus chimiques; ainsi la fixation de  $\text{HCl}$  sur l'acide acétylène dicarbonique  $\text{CO}^2\text{H} - \text{C} \equiv \text{C} - \text{CO}^2\text{H}$ , si elle se produisait d'une manière normale, donnerait naissance à l'acide chloromaléique  $\text{CO}^2\text{H} - \text{CH} = \text{CCl} - \text{CO}^2\text{H}$ , d'après les schémas suivants :

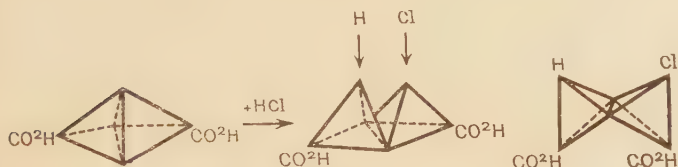


Fig. 7.

Les deux valences libérées par l'ouverture de la triple liaison prennent seule part à la réaction.

Au contraire, la formation dans ce cas d'acide chlorofumarique serait une réaction anormale, faisant entrer en jeu quatre valences supplémentaires, comme le montrent les schémas suivants :

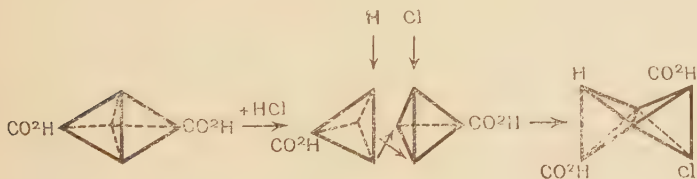


Fig. 8.

Des schémas analogues pour tout autre réaction d'addition ou de substitution montreraient qu'en réalité toute réaction anormale se compose d'une réaction normale accompagnée d'une transformation isomérique.

Les réactions d'addition et d'élimination normales ont reçu respectivement les noms de « *cis*-addition » et de « *cis*-élimination » et les autres les noms de « *trans*-addition » et de « *trans*-élimination » (1).

Les auteurs s'accordent pour considérer comme se produisant de manière normale la fixation et l'enlèvement des éléments de l'eau (hydratation des anhydrides internes, ou, au contraire, formation des mêmes anhydrides). On range aussi dans la catégorie des réactions normales la fixation de  $(OH)^2$  sur une double liaison; à la vérité, cette opinion n'est basée que sur quelques expériences (2). Par contre, les halogènes et les acides halohydriques sont considérés comme se comportant d'une manière anormale, aussi bien dans les réactions d'addition que dans celles de substitution (3).

Le plus grand nombre des expériences qui ont eu pour objet d'élucider ces divers points portent sur les acides éthyléniques et leurs dérivés; presque toutes les autres portent sur des carbures éthyléniques. Etant effectuées sur des cétones, mes expériences me permettent d'apporter une contribution réellement nouvelle aux documents déjà accumulés.

#### RÉACTIONS D'ADDITION.

Tout d'abord j'ai constaté que le brome, en se fixant sur une cétone acétylénique, le benzoylphénylacétylène, donnait naissance aux deux isomères stéréochimiques correspondant à la formule éthylénique  $C^6H^5-CX=CX-CO-C^6H^5$ . Cette observation n'avait pas encore été faite pour les cétones

(1) Voir FRANKLAND, *Presidential Address Chem. Soc.*, t. CI, p. 654 (1912).

(2) Citons le cas des acides maléique et fumarique A. KEKULÉ et R. ANSCHÜTZ, *Ber.*, t. XIV, p. 713 (1881) et le cas de la lactone oxycrotonique LESPIFAU, *Comptes Rendus*, t. CXLIV, p. 144 (1907).

(3) Voir en particulier, A. MICHAEL, *J. f. pr. Chem.*, t. LII, p. 344- (1895).

acétyléniques. En outre, j'ai réussi à établir que l'iode donnait une réaction de tout point comparable à celle que donne le brome; mais, ici l'un des deux isomères se forme souvent en proportions tellement faibles qu'il est difficilement décelable.

L'un de mes résultats les plus nets est celui-ci : l'isomère *instable* se forme en proportions d'autant plus grandes que la réaction d'addition est plus brutale. Le cas de l'iode est des plus démonstratifs.

Je crois pouvoir dégager de là deux conclusions : 1<sup>o</sup> si on n'observe généralement pas la formation de deux isomères par fixation de I<sup>2</sup> sur une triple liaison, alors que le contraire se produit pour la fixation de Br<sup>2</sup>, ne conviendrait-il pas d'attribuer simplement cette différence à l'inégale réactivité des deux halogènes ? En stimulant, par des procédés appropriés, la réactivité de l'iode, j'ai manifestement augmenté sa tendance à fournir deux isomères : peut-être cette indication pourra-t-elle servir à préparer d'autres isomères diiodés, encore inconnus ; 2<sup>o</sup> Il semble bien difficile de considérer comme anormale, d'après les vues de Michael, la réaction d'addition conduite avec précautions, alors que la même réaction effectuée brutalement donnerait naissance au produit normal, sans transformation isomérique ! Le problème ainsi soulevé est des plus difficiles et ne peut pas, à l'heure actuelle, recevoir de solution satisfaisante.

L'addition de HBr sur le benzoylphénylacétylène n'a fourni qu'un seul composé; tout se passe donc encore ici comme pour les acides acétyléniques <sup>(1)</sup>. Par analogie avec ce qui a lieu pour cette dernière classe de corps, la cétone  $\beta$ -bromée obtenue devrait avoir un point de fusion plus élevé que celui de son isomère encore inconnu; nous sommes déjà parvenus à la même déduction par une autre voie (page 78).

---

(1) A. MICHAEL, *J. f. pr. Chem.*, t. LI, p. 346 (1895).

## RÉACTIONS D'ÉLIMINATIONS.

L'enlèvement de  $\text{Br}^2$  aux deux dibromobenzylacétophénonnes  $\text{C}^6\text{H}^5 - \text{CHBr} - \text{CHBr} - \text{CO} - \text{C}^6\text{H}^5$  n'a donné naissance qu'à un seul dérivé, la benzalacétophénone, sans qu'il y ait été possible de mettre en évidence la formation de l'isomère éthylénique de ce composé. L'une des deux réactions se produit donc d'une manière anormale, ainsi que cela ressort de l'examen des schémas donnés, pages 64 : aucune raison décisive ne permet d'ailleurs de reconnaître parmi ces deux réactions, celle qui se produit d'une manière normale.

Les mêmes phénomènes ont été observés depuis longtemps pour les acides saturés  $\alpha\beta$ -dibromés, et, comme l'isomère obtenu dans ce cas se trouve être celui qui a le point de fusion le plus élevé <sup>(1)</sup> nous trouvons dans ces faits une nouvelle raison de penser que l'isomère encore inconnu de la benzalacétophénone est celui qui fond le plus bas.

Par contre, alors que les acides  $\alpha\beta$ -dibromés engendrent, par perte de  $\text{HBr}$  les deux acides éthyléniques  $\alpha$ -bromés stéréoisomériques <sup>(2)</sup>, je n'ai réussi à isoler qu'une seule cétone éthylénique  $\alpha$ -bromée en enlevant  $\text{HBr}$  aux deux dibromobenzylacétophénonnes. On voit ainsi qu'il n'est pas possible d'appliquer sans contrôle aux cétones éthyléniques toutes les règles empiriques établies dans le cas des corps à fonction acide.

Dans leur ensemble, les résultats de la présente étude s'accordent donc avec ceux qu'ont déjà obtenus les autres chercheurs. Cependant deux faits nouveaux sont à souligner : 1<sup>o</sup> L'iode en se fixant sur une triple liaison peut fournir les deux isomères éthyléniques correspondants ; il n'y a donc pas une différence essentielle à ce point de vue entre le mode

---

<sup>(1)</sup> A. MICHAEL, *loc. cit.*

<sup>(2)</sup> A. MICHAEL, *loc. cit.* Voir aussi, entre autres auteurs, S. REICH, *Arch. Sc. Phys. et Nat.* (4), t. XLV, p. 191 (1918).

d'action de l'iode et celui du brome sur les composés acétyléniques ; 2° La formation de cétones  $\alpha\beta$ -éthyléniques  $\alpha$ -bromées par enlèvement de HBr aux cétones saturées  $\alpha\beta$ -dibromées ne paraît pas se produire suivant les mêmes règles que pour les acides éthyléniques  $\alpha$ -bromés.

Si nous nous reportons maintenant aux modèles classiques de représentation des molécules dans l'espace, nous ne pouvons que reconnaître une fois de plus leur impuissance à interpréter logiquement les réactions connues et à permettre à leur sujet des prévisions d'ordre stéréochimique. Hâtons-nous d'ajouter, toutefois, que si la notion de carbone tétraédrique semble insuffisante pour rendre compte des mouvements en apparence désordonnés des atomes, elle reprend une importance incomparable, dès l'état d'équilibre, pour manifester les relations mutuelles des édifices moléculaires, dans les cas d'isomérisie les plus variés.

#### LA CONFIGURATION SPACIALE

J'avais entrepris une série d'essais en vue de déterminer la configuration dans l'espace de mes isomères éthyléniques. Bien que j'aie obtenu de premiers résultats encourageants, j'ai interrompu ces expériences pour les reporter à une date ultérieure dès que mes recherches bibliographiques m'eurent démontrées les difficultés auxquelles on se heurte quand on veut interpréter les réactions avec logique : j'ai cru remarquer, en effet, certaines contradictions entre les raisonnements déjà utilisés à cet effet. On a pu, du reste, juger par ce qui précède de l'extrême complexité des faits qui ont trait d'une manière générale à l'isomérisie éthylénique.

J'ai donc renoncé, provisoirement, à attribuer une configuration spatiale déterminée aux isomères stéréochimiques que j'ai décrits,

## LA TRANSMUTATION DES ISOMÈRES ÉTHYLÉNIQUES. — L'ÉQUILIBRE.

Le passage d'une forme stéréochimique à l'autre constitue l'un des traits les plus caractéristiques de l'isomérisie éthylénique : je l'ai observé pour chacun des trois nouveaux cas d'isomérisie que j'ai présentés.

Il ressort nettement de mes expériences sur le dibromobenzalacétophénone que la transmutation est une opération réversible : la transmutation des styrolènes  $\omega$  bromés est encore plus démonstrative dans ce sens, puisque j'obtiens le même mélange en partant de l'un ou de l'autre isomère. Bien qu'une semblable observation ait été déjà faite sous diverses formes, tous les auteurs ne semblent pas également convaincus <sup>(1)</sup>. Les faits nouveaux qui viennent d'être rappelés contribueront, sans doute, à lever les dernières hésitations.

La réversibilité de la transmutation implique l'existence d'un *état d'équilibre* entre les deux isomères. Cette notion d'équilibre offre un grand intérêt au double point de vue théorique et pratique, elle mériterait de faire l'objet d'études approfondies.

En particulier, elle pourrait permettre de donner une définition plus précise de la stabilité respective des isomères. Il conviendrait de ne désigner par le qualificatif de « stable » que l'isomère trouvé en proportions prépondérantes dans le mélange d'équilibre. On éviterait ainsi probablement de regrettables confusions : soit que l'isomère instable se montre, dans certaines conditions plus résistant à la transformation que le stable (l'isomère  $\omega$ -bromé instable en est un exemple), soit que des influences extérieures (élévation de la température, action de certaines radiations <sup>(2)</sup>, présence d'impuretés) inversent parfois l'ordre des stabilités.

Il y a donc lieu de distinguer « la stabilité réelle » recon-

---

<sup>(1)</sup> STEWART. *Stereo-chemistry* (1920), p. 120.

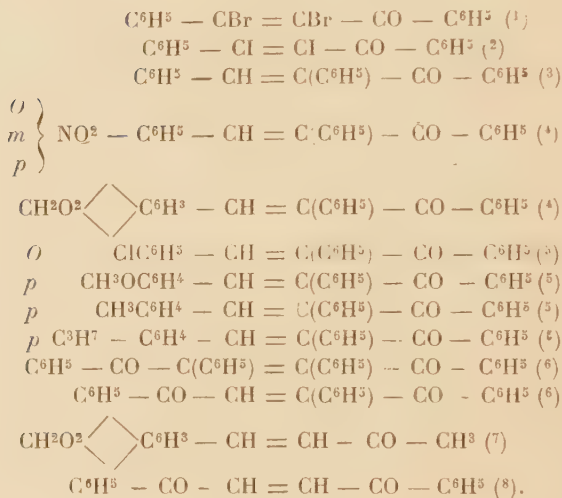
<sup>(2)</sup> R. STÖRMER, *Ber.*, t. XLIV, p. 637 (1911).

nue par la composition du mélange d'équilibre, de la « stabilité apparente » due à la résistance plus ou moins grande que peut opposer un corps aux actions isomérisantes. Au point de vue pratique cette distinction est importante : on aura, en effet, les plus grandes chances de réussir à isoler un isomère de « stabilité apparente » relativement élevée, même si sa « stabilité réelle » est faible. Dans le cas contraire, on éprouvera les plus grandes peines à isoler un isomère trop sensible aux influences isomérisantes (« stabilité apparente » faible), même si ce corps a une « stabilité réelle » élevée. L'exemple des styrolènes  $\omega$  bromés montre bien l'existence distincte de ces deux genres de stabilité.

Quelles peuvent être les causes susceptibles d'exalter la sensibilité de certains composés éthyléniques aux influences isomérisantes, et, par suite, de diminuer leur « stabilité apparente » ? La série des cétones éthyléniques nous fournira peut-être quelques renseignements. Il est instructif, à ce point de vue, de consulter la liste, malheureusement très courte, des cétones  $\alpha\beta$ -éthyléniques dont les formes isomériques ont pu être isolées (voir ci-dessous). On remarquera que, dans presque tous les cas, le carbone placé en  $\alpha$  par rapport au carbonyle — CO — n'est pas lié à un atome d'hydrogène : les cétones de formule générale  $R_1 - CO - CH = CR_2R_3$  ne figurent sur la liste que par trois représentants. Or, il a été décrit de nombreux composés cristallisés répondant à cette formule, ce qui prouve que, dans ce cas, l'un des deux isomères théoriquement possibles est obtenu beaucoup moins facilement que l'autre.

La notion de « stabilité réelle » est insuffisante pour rendre compte des difficultés que présente l'obtention de ce second isomère, puisque des isomères très instables ont déjà été isolés, parfois même aisément. Il faut donc admettre ici une sensibilité particulière de l'une des deux formes stériques, sensibilité due à la présence de l'atome d'hydrogène au voisinage du carbonyle.

*Tableau des cétones éthyléniques dont on a isolé  
les formes stéréoisomériques*



Il resterait à savoir pourquoi l'hydrogène placé en  $\alpha$  confère une fragilité plus grande à l'une des configurations spatiales qu'à l'autre, mais le manque de documents nous oblige à constater simplement le fait sans pouvoir en fournir une explication rationnelle.

(<sup>1</sup>) Ch. DUFRAISSE, *Comptes Rendus*, t. CLVIII, p. 1691 (1914).

(<sup>2</sup>) Ch. DUFRAISSE, *Comptes Rendus*, t. CLXX, p. 1262 (1920).

(<sup>3</sup>) H. STOBBE et K. NIEDENZU, *Ber.*, t. XXXIV, p. 3897 (1901).

(<sup>4</sup>) H. STOBBE et F. J. WILSON, *Lieb. An.*, t. CCCLXXIV, p. 237 (1910).

(<sup>5</sup>) A. KLAGES et F. TETZNER, *Ber.*, t. XXXV, p. 3965 (1902).

(<sup>6</sup>) F. R. JAPP et F. KLINGEMANN, *Chem. Soc.*, t. LVII, p. 667 (1890).

(<sup>7</sup>) F. HABER, *Ber.*, t. XXIV, p. 618 (1891).

(<sup>8</sup>) C. PAAL et H. SCHULZE, *Ber.*, t. XXXIII, p. 3795 (1900).

## DEUXIÈME PARTIE

---

### SUR L'AUTOXYDATION DES COMPOSÉS A FONCTION ÉTHYLÉNIQUE

Au cours du travail que j'ai effectué sur les styrolènes monobromés dans la chaîne latérale, j'ai constaté que le styrolène  $\alpha$ -bromé,  $C^6H^5 - CBr = CH^2$ , s'oxyde facilement à l'air.

Si l'on abandonne à l'air un échantillon de cette substance, on ne tarde pas à voir apparaître des aiguilles cristallines. Ces aiguilles sont constituées par la bromacétophénone  $C^6H^5 - CO - CH^2Br$ . L'identification a été faite par la détermination du point de fusion et l'épreuve du mélange.

On remarque que l'atome de brome situé primitivement en  $\alpha$  se trouve en position  $\beta$ , après oxydation. Cette réaction était de nature à faire naître des doutes sur la constitution du styrolène bromé : il paraissait, en effet, plus naturel d'admettre que, par oxydation, le styrolène bromé de formule  $C^6H^5 - CBr = CH^2$  aurait fourni la phénylbromacétaldéhyde (1)  $C^6H^5 - CHBr - CHO$ . Dans le cas où les phénomènes d'autoxydation se seraient trouvés en contradiction avec la formule que j'avais établie pour ce styrolène bromé, le raisonnement sur lequel j'avais basé la constitution de cinq composés aurait été sapé par la base, et les cinq constitutions, entièrement solidaires l'une de l'autre, auraient dû être toutes remises en cause.

---

(1) La phénylbromacétaldéhyde a été décrite comme une huile incristallisable, s'altérant très rapidement. E. FISCHER, *Ber.*, t. XXIX, p. 213 (1896).

Il était donc capital de démontrer que les phénomènes d'autoxydation peuvent bien s'interpréter au moyen de la formule adoptée pour le styrène bromé en question. C'est ainsi que je me suis trouvé conduit à m'occuper de ces phénomènes.

On va trouver un aperçu détaillé des conclusions, auxquelles ces recherches ont abouti : après avoir passé en revue quelques généralités, nous envisagerons l'influence de la constitution chimique sur l'autoxydation des composés éthyléniques, nous examinerons ensuite les phénomènes de migrations intramoléculaires occasionnés par l'autoxydation.

---

## CHAPITRE I

### GÉNÉRALITÉS

#### SUR L'OXYDATION SPONTANÉE

Si l'on considère l'extrême affinité de l'oxygène pour le carbone et l'hydrogène, affinité qui se manifeste par l'énorme quantité de chaleur dégagée par la combustion de ces éléments et des composés résultant de leur association, on peut être surpris de la résistance qu'opposent à l'oxydation directe les composés organiques, tout au moins aux basses températures : le plus grand nombre des substances hydrocarbonées subit, à froid, sans modification appréciable, le contact de l'oxygène libre.

Cette sorte de passivité de l'oxygène libre doit être rapportée, en grande partie, à l'état « moléculaire » de cet élément. L'oxygène libre est, en effet, constitué par des molécules formées par la combinaison de deux atomes  $O=O$ . Or, dans les produits d'oxydation on ne retrouve généralement pas le groupement  $-O-O-$ , mais les deux atomes séparés  $=O$  et  $O=$ . La résistance à l'oxydation tient sans doute à la solidité des liens qui unissent l'un à l'autre les deux atomes d'oxygène.

En fait, il semble bien établi <sup>(1)</sup> que dans les phénomènes d'oxydation spontanée à basse température (autoxydation), c'est la molécule d'oxygène tout entière qui entre en combinaison d'un seul bloc. Le premier terme de l'autoxydation aura donc la formule générale  $A + O_2 = AO_2$ . Le composé ainsi obtenu a reçu le nom un peu barbare mais expressif de « moloxyde ».

---

(1) Voir à ce sujet les pénétrantes analyses du phénomène d'autoxydation qu'a publiées A. Job, *Ann. Phys. et Chim.* (7), t. XX, p. 230 (1900), et *Revue du mois*, février 1906.

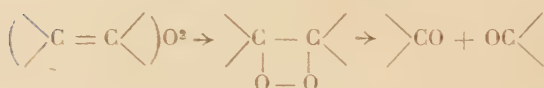
Le produit résultant de cette union n'est, le plus souvent, que très éphémère : il subit presque aussitôt une transformation profonde dont le sens varie avec la nature de A.

Dans le cas des composés éthyléniques l'évolution du moloxyde peut se produire suivant trois processus qui ont été schématisés comme il suit <sup>(1)</sup> :

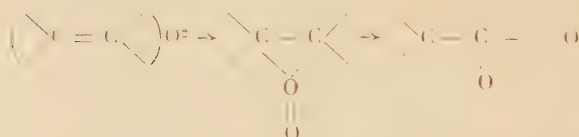
*Premier processus*



*Deuxième processus*



*Troisième processus*



On remarque deux sortes de composés intermédiaires définis qui sont, en réalité, deux sortes de peroxydes. Ces formules sont à rapprocher de celles qui ont été proposées pour le peroxyde d'hydrogène,  $\text{H}^2\text{O}_2$ ,



et qui ont toutes les deux leurs partisans.

Les peroxydes intermédiaires envisagés sont hypothétiques, mais ils ont l'avantage de rendre compte des deux genres d'évolution définies que subissent, par autoxydation, les composés éthyléniques : 1° rupture de la molécule à la double liaison avec fixation de deux atomes d'oxygène et

<sup>(1)</sup> ENGLER et WEISSBERG, *Kritische Studien über die Vorgänge der Autoxydation* (1904) ; STAUDINGER, ERDMANN, etc.

création de deux groupements carbonyles CO; 2<sup>o</sup> fixation d'un seul atome d'oxygène, sans rupture de la molécule.

La libération, dans le troisième processus, d'oxygène à l'état atomique explique les oxydations énergiques que produisent certains corps, appelées « autoxydateurs », sur d'autres appelés « accepteurs ». Les plus anciennement connues de ces oxydations secondaires sont celles auxquelles donne lieu l'essence de térébenthine. Ajoutons que l'accepteur peut être parfois l'oxygène moléculaire lui-même, et, dans ce cas, il se forme de l'ozone  $O + O^2 = O^3$ ; de là la formation, maintes fois constatée, d'ozone au voisinage de corps qui s'oxydent spontanément à l'air.

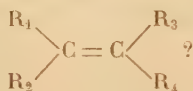
Il est important de remarquer que le troisième processus d'autoxydation est accompagné d'une migration moléculaire. L'atome d'oxygène, pour faire sa place dans la molécule, déloge un groupement monovalent qui va élire domicile sur l'atome de carbone voisin. Ce point particulier sera examiné en détail (chapitre III).

## CHAPITRE II

### CONSTITUTION CHIMIQUE ET VITESSE D'AUTOXYDATION DES COMPOSÉS ÉTHYLÉNIQUES

La présence d'une liaison éthylnique prédispose certainement les molécules à l'oxydation spontanée. Cependant tous les composés éthylniques ne manifestent pas une égale aptitude à absorber directement l'oxygène : cette propriété n'a même été signalée que pour un très petit nombre d'entre eux.

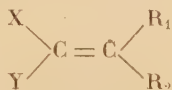
Quelles sont les particularités de constitution qui exaltent le pouvoir absorbant pour l'oxygène d'une liaison éthylnique :



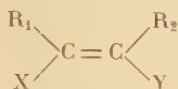
Je vais essayer d'établir expérimentalement la règle suivante qui me paraît se dégager de l'ensemble des faits connus à l'heure actuelle : « l'intensité des phénomènes d'autoxydation des composés éthylniques est liée à une dissymétrie dans la répartition des affinités chimiques autour de la double liaison ».

L'un des moyens les plus efficaces de créer une semblable dissymétrie consistera, de toute évidence, à remplacer dans l'éthylène un ou plusieurs atomes d'hydrogène, élément électropositif, par un ou plusieurs groupements électro-négatifs. L'autoxydation sera d'autant plus intense, d'après la règle précédente, que la disposition réalisée sera plus dissymétrique.

On devra donc s'attendre à rencontrer les phénomènes d'oxydation spontanée surtout dans les éthylnes substitués par des groupements électro-négatifs. De plus, si X et Y désignent des groupements électro-négatifs le composé

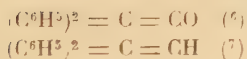
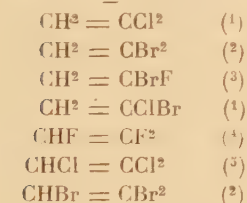


réagira incomparablement plus vite sur l'oxygène que son isomère :

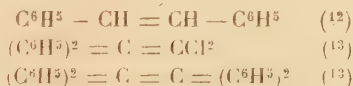
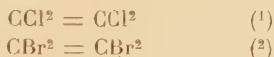
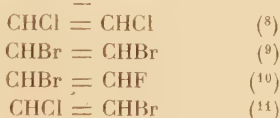


On trouvera ci-dessous un tableau où j'ai rassemblé en deux listes parallèles un certain nombre de composés éthyliques dont le pouvoir absorbant pour l'oxygène a fait l'objet d'études spéciales :

Autoxydation rapide



Autoxydation très lente ou nulle



Le simple examen de ce tableau fait ressortir avec netteté le bien-fondé de la règle que j'ai énoncée plus haut, et que l'on pourrait appeler « la règle de la dissymétrie ».

(1) E. DEMOLE et H. DÜRR, *Ber.*, t. XI, p. 1302 (1878).

(2) E. DEMOLE, *Bull. Soc. Chim.* (2), t. XXIX, p. 204 (1878).

(3) F. SWARTS, *Bull. Ac. R. de Belg.*, 1901, p. 413.

(4) *Ibid.*, 1899, p. 360.

(5) E. ERDMANN, *J. f. prak. Chem.* (2), t. LXXXV, p. 78 (1912).

(6) H. STAUDINGER, *Ber.*, t. XXXVIII, p. 1735 (1905).

(7) M. TIFFENEAU, *Bull. Soc. Chim.* (3), t. XXVII, p. 1066 (1902).

(8) M. BERTHELOT et JUNGELEISCH, *C. R.*, t. LXIX, p. 542 (1869).

(9) R. ANSCHÜTZ, *Ber.*, t. XII, p. 2076 (1879).

(10) F. SWARTS, *Bull. Ac. R. de Belg.*, t. XXXIII, p. 454 (1897).

(11) A. SABANAJEFF, *Lieb. An.*, t. CCXVI, p. 259 (1882).

(12) J'ai préparé, il y a plusieurs années, un échantillon de ce corps, je n'ai constaté aucune espèce d'altération : en particulier le point de fusion n'a pas varié.

(13) H. STAUDINGER, *Chem. Ztg.*, t. XXXV, p. 1097 (1911).

Je n'ai rencontré que deux exceptions, et je crois devoir faire, d'ailleurs, quelques réserves à leur sujet.

Voici quelles sont ces exceptions : *a*) le difluoréthylène dissymétrique,  $\text{CF}^2 = \text{CH}^2$  <sup>(1)</sup>, n'est pas oxydable, alors que d'après la formule on devrait observer une action très vive de l'oxygène ; *b*) le dibromodifluoréthylène symétrique,  $\text{CBrF} = \text{CBrF}$  <sup>(2)</sup>, s'oxyde énergiquement à l'air, tandis que son isomère dissymétrique,  $\text{CF}^2 = \text{CBr}^2$  <sup>(3)</sup>, ne paraît pas être attaqué sensiblement : c'est exactement le contraire que prévoit la règle de la dissymétrie.

On voit qu'il suffirait de modifier légèrement les formules de ces trois composés pour retomber dans la règle générale. Mais ces formules ont été établies par F. Swarts avec un tel souci d'exactitude et une telle minutie dans les expériences qu'elles imposent de la circonspection. Cependant, étant donné les grandes difficultés que l'on rencontre dans la détermination de ce genre de constitution, il est difficile de se défendre d'un certain doute <sup>(4)</sup>. Peut-être conviendrait-il d'attendre de nouvelles confirmations avant de considérer comme définitives les formules adoptées par le Savant belge. Peut-être aussi la règle de la dissymétrie pourrait-elle entrer en ligne de compte pour apprécier la valeur de chacune de ces formules, d'autant plus que le fluor paraît se comporter normalement si l'on en juge par les cas des monobromo-monofluoréthylènes,  $\text{CHBr} = \text{CHF}$  et  $\text{CBrF} = \text{CH}^2$ , composés dont les formules offrent précisément toutes les garanties désirables d'exactitude. Enfin, soulignons l'intérêt que présenterait dans cet ordre de faits, l'obtention du second difluoréthylène, celui qui, d'après Swarts, devrait posséder la formule  $\text{CHF} = \text{CHF}$  : la manière dont se comporterait ce

---

(<sup>1</sup>) F. SWARTS, *Bull. Ac. R. de Belg.* (1901), p. 395.

(<sup>2</sup>) *Ibid.* t. XXXIV, p. 317 (1897).

(<sup>3</sup>) *Ibid.* (1911), p. 583.

(<sup>4</sup>) Voir à ce sujet *Rec. Tr. chim. P. B.*, t. XVII, p. 237 (1898).

corps vis-à-vis de l'oxygène permettrait, sans doute, de fixer avec certitude la constitution des deux isomères.

Parmi les curieux phénomènes d'autoxydation étudiés par F. Swarts, il y a lieu de mentionner tout spécialement au point de vue qui nous occupe, l'oxydation des éthylènes tétrahalogénés  $\text{CBrF} = \text{CBrF}$  <sup>(1)</sup> et  $\text{CBrF} = \text{CF}^2$  <sup>(2)</sup>.

La règle de la dissymétrie nous a suggéré quelques réserves au sujet de la constitution du premier. Elle s'applique normalement au second; ce corps étant dissymétrique, on peut attendre, de sa part, une certaine tendance à fixer l'oxygène. Cependant, même en supposant que la règle s'applique normalement dans les deux cas, il n'en resterait pas moins un fait troublant : les deux corps absorbent l'oxygène avec une énergie tout à fait inattendue. Le premier s'échauffe vivement au contact de l'air; quant au second, il donne lieu à une réaction tellement violente qu'elle prend le plus souvent l'allure explosive.

Le fait est d'autant plus surprenant que l'accumulation d'atomes d'halogène, de fluor surtout, devrait, semble-t-il, diminuer fortement l'affinité de la molécule pour l'oxygène : en halogénant de l'éthane, par exemple, on n'exalte pas, bien s'en faut, sa combustibilité.

L'activité chimique de ces deux substances vis-à-vis de l'oxygène paraît encore plus étrange si on la compare à la complète inertie de composés ayant cependant une constitution bien voisine : le dibromodichloréthylène  $\text{CBrCl} = \text{CBrCl}$  <sup>(3)</sup> et le trichlorobrométhylène  $\text{CCl}^2 = \text{CBrCl}$  <sup>(4)</sup>. Le parallèle est des plus saisissants :

| Autoxydation très violente  | Autoxydation très lente ou nulle |
|-----------------------------|----------------------------------|
| $\text{CBr} = \text{CBrF}$  | $\text{CBrCl} = \text{CBrCl}$    |
| $\text{CF}^2 = \text{CBrF}$ | $\text{CCl}^2 = \text{CBrCl}$    |

(1) *Loc. cit.*, t. XXXVI, p. 533 (1898).

(2) *Loc. cit.* (1899), p. 370.

(3) F. SWARTS, *Bull. Ac. R. de Belg.*, t. XXXVI, p. 519 (1898).

(4) A. BESSON, *Bull. Soc. Chim.* (3), t. XI, p. 919 (1894).

Si, comme tout porte à le croire, il existe une relation étroite entre la dissymétrie de la disposition des groupements électronégatifs, d'une part, et l'intensité des phénomènes d'autoxydation, d'autre part, les formules ci-dessus ne peuvent pas rendre compte de l'exceptionnelle activité des groupements fluorés, pas plus qu'elles n'expliquent, du reste, les différences d'action observées entre les dérivés fluorés et les dérivés chlorés correspondants. Il ne serait donc pas impossible que les dérivés fluorés répondissent à des formules toutes différentes.

L'autoxydation de ces corps est à rapprocher de celle du dibromacétylène (Lemoult) (<sup>1</sup>)  $\text{Br} - \text{C} \equiv \text{C} - \text{Br}$ , substance qui réagit avec une violence extrême sur l'oxygène libre. L'activité de ce produit peut être attribuée, conformément aux vues de Nef (<sup>2</sup>), à la disposition très dissymétrique  $\text{Br}^2\text{C}=\text{C}$ , ce qui ferait du composé de Lemoult un dérivé de l'acétylidène :  $\text{H}^2\text{C}=\text{C}$ . C'est précisément ce qu'a établi J.-W. Lawrie (<sup>3</sup>) : le composé de Lemoult n'est autre que le dibromacétylidène  $\text{Br}^2\text{C}=\text{C}$ .

Par analogie, ne serait-il pas rationnel de donner aux deux composés très actifs de Swarts des formules très dissymétriques? L'énergie avec laquelle ils s'oxydent les range

dans la famille des dérivés de l'acétylidène  $\begin{matrix} \text{R}_1 \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \\ \text{R}_2 \end{matrix}$ , et il

est très facile d'expliciter cette parenté en adoptant les formules suivantes :



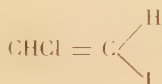
Le premier corps serait le difluorure de dibromacétylidène

(<sup>1</sup>) P. LEMOULT, *C. R.*, t. CXXXVI, p. 1333 (1903).

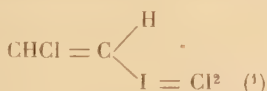
(<sup>2</sup>) *Lieb. An.*, t. CCXCVIII, p. 332 (1897).

(<sup>3</sup>) *Am. Chem. J.*, t. XXXVI, p. 487 (1906).

et le second le difluorure de bromofluoracétylidène. Cette fixation élective du fluor sur le brome n'est pas purement imaginaire : il existe des cas semblables pour le chlore vis-à-vis de l'iode. C'est ainsi que le composé éthylénique :



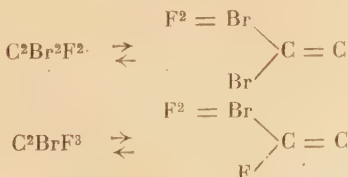
donne naissance, par fixation de  $\text{Cl}^2$ , non pas au composé saturé correspondant, mais au dichlorure :



L'affinité du fluor pour le brome étant vraisemblablement plus grande que celle du chlore pour l'iode, il n'y a aucune raison de repousser *à priori* l'existence du groupement  $\text{F}^2 = \text{Br} -$  même dans une molécule non saturée.

On expliquerait ainsi d'une manière très satisfaisante, à la fois, l'extraordinaire activité des deux éthylènes perhalogénés de Swarts et l'inertie des autres éthylènes perhalogénés analogues.

Quant au dibromodifluoréthylène dont l'action sur l'oxygène paraît être peu intense, il conviendrait de lui attribuer la constitution normale du composé symétrique  $\text{CBrF} = \text{CBrF}$ . Il reste à savoir si les composés de Swarts possèdent d'emblée les formules dissymétriques données plus haut, ou s'ils ne les prennent qu'après isomérisation en présence de l'oxygène, ou enfin s'ils sont formés d'un mélange en équilibre :



(1) J. THIELE et H. HAAKH, *Lieb. An.*, t. CCCLXIX, p. 135 (1909).

L'expérience directe seule pourra décider de la valeur des hypothèses qui viennent d'être faites.

Quoi qu'il en soit la règle de la dissymétrie se trouve basée sur un nombre suffisant de faits pour permettre de tirer des conclusions en ce qui concerne les styrolènes monobromés. Les trois styrolènes monobromés déjà décrits devront être ajoutés aux listes données plus haut dans l'ordre suivant :

Autoxydation rapide

Autoxydation très lente ou nulle



} deux isomères  
stéréochimiques

ce qui est parfaitement conforme à mes expériences.

## CHAPITRE III

### LA MIGRATION ÉLECTRONÉGATIVE

Dans le chapitre précédent, nous avons envisagé en bloc l'aptitude à l'autoxydation, sans nous préoccuper des produits résultants. Il nous reste à étudier d'une manière plus intime le mécanisme de la fixation d'oxygène. Nous nous bornerons à examiner les cas où il se produit une migration intramoléculaire, ce qui revient à étudier le processus n° 3, p. 96.

Les phénomènes de migrations intramoléculaires, consécutives à l'autoxydation, ne paraissent pas avoir retenu l'attention des chercheurs, et l'on aurait de la peine à trouver des renseignements sur ce sujet, aussi bien dans les traités généraux que dans les ouvrages spéciaux.

La chose se conçoit aisément : les faits précis, conduisant à des conclusions nettes, sont extraordinairement rares. On a vu par l'aperçu donné dans le premier paragraphe, combien les réactions d'autoxydation pouvaient être compliquées même en se limitant aux seuls composés éthyléniques. Très souvent le moloxyde primitivement formé évolue à la fois dans les trois sens indiqués, avec une préférence qui dépend à la fois de sa constitution et des conditions extérieures.

Pour pouvoir observer les phénomènes de migration, il faut opérer sur des corps qui consentent à s'oxyder suivant le troisième processus. Or ces corps ne représentent que la petite minorité des corps autoxydables.

De plus il faut que la constitution du composé primitif soit telle qu'elle permette de reconnaître les changements survenus dans la constitution. Ainsi le tribrométhylène  $\text{CHBr} = \text{CBr}^2$  fournit par oxydation spontanée, d'après le processus n° 3, du bromure de bromacétyle  $\text{CHBr}^2 - \text{COBr}^{(1)}$ ,

---

(1) E. DEMOLE, *loc. cit.*

cependant cette réaction ne peut procurer aucune indication sur l'atome qui a subi la migration : on obtient, en effet, la même formule que l'on déplace l'un des atomes de brome ou l'atome d'hydrogène.

Enfin, les formules tronquées, attribuées par Demole<sup>(1)</sup> aux chlorobromométhylène et dibromométhylène qu'il a étudiés, ont empêché pendant longtemps de tirer de légitimes conclusions des expériences très démonstratives effectuées par cet auteur.

La première notation précise que j'ai rencontrée sur ce sujet est due à Swarts<sup>(2)</sup>, dont j'ai eu déjà l'occasion de citer les belles recherches dans la série des éthylènes fluorobromés.

#### A. — LA MIGRATION DES ATOMES D'HALOGENE

Examinons de près les expériences de Demole en ne tenant compte que des formules exactes des corps envisagés.

Cet auteur a observé que le dibromométhylène  $\text{CH}_2 = \text{CBr}_2$  réagi au contact d'oxygène en donnant naissance au bromure de bromacétyle  $\text{CH}_2\text{Br} - \text{COBr}$ .

De même le chlorobromométhylène  $\text{CH}_2 = \text{CClBr}$  fournit un mélange de chlorure de bromacétyle  $\text{CH}_2\text{Br} - \text{COCl}$  et de bromure de chloracétyle  $\text{CH}_2\text{Cl} - \text{COBr}$ .

Deux nouveaux exemples ont été fournis par Swarts : ce sont les deux éthylènes dibromofluorés.



Bien qu'établies simplement par des considérations d'analogie, ces formules doivent être tenues pour exactes. Il serait

<sup>(1)</sup> Ces formules ont été rectifiées par Anschütz, *loc. cit.*

<sup>(2)</sup> *Bull. Ac. R. de Belg.*, t. XXXVI, p. 532 (1898).

<sup>(3)</sup> *Bull. Ac. R. de Belg.*, t. XXXVI, p. 536 (1898).

<sup>(4)</sup> *Ibid.* (1911), p. 574.

toutefois hautement désirable de les voir confirmer par une preuve directe, car si, par impossible, elles étaient trouvées inexactes, on devrait conclure dans l'un des deux cas à la migration de l'atome d'hydrogène.

Les quatre réactions qui viennent d'être citées ne peuvent être interprétées que par la migration exclusive d'un atome d'halogène. Il faut en conclure qu'au cours des phénomènes d'autoxydation les atomes d'halogène émigrent de préférence aux atomes d'hydrogène.

J'ai proposé <sup>(1)</sup> pour ce phénomène le nom de « migration électronégative », en voulant spécifier par là que l'on observe plus généralement, par oxydation spontanée, le déplacement d'un atome d'halogène, élément électronégatif, que celui d'un atome d'hydrogène, élément électropositif.

Cependant, sur la liste, en vérité fort restreinte, des exemples fournis à l'appui de cette thèse, on ne voit figurer que la création d'halogénures d'acides. Est-ce que par hasard les migrations constatées ne seraient pas dues à une grande stabilité du groupement — COX plutôt qu'à une mobilité spécifique des atomes électronégatifs?

J'ai apporté la première réponse à cette objection en décrivant l'autoxydation du styrène  $\alpha$ -bromé. Ce corps, dont la constitution offre les plus sérieuses garanties d'exactitude, fixe un atome d'oxygène en donnant, non plus un halogénure d'acide, mais une cétone  $\alpha$ -bromée.



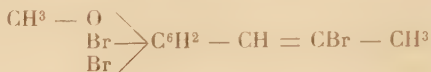
Ici le doute ne peut guère subsister : l'atome électronégatif émigre de préférence à tout autre, uniquement grâce à la mobilité qui lui est conférée par l'introduction de l'oxygène.

On pourrait opposer à cette opinion le travail de C. Hell

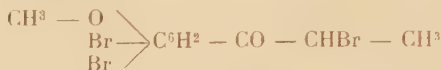
---

(1) Ch. DUFRAISSE, *C. R.*, t. CLXXII, p. 162 (1921).

et H. Bauer <sup>(1)</sup>. D'après ces auteurs, le composé



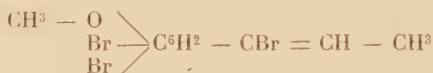
fixerait l'oxygène en donnant naissance à la cétone



c'est-à-dire après migration d'hydrogène.

Les auteurs n'indiquent pas les raisons qui les ont déterminés à adopter la formule du composé initial : je suppose qu'ils l'ont déduite de celle du produit de l'oxydation, en admettant que l'hydrogène était l'atome migrateur.

J'ai tout lieu de penser que le brome de la chaîne latérale se trouve en  $\alpha$  et non en  $\beta$



Trois considérations, empruntées à des ordres de faits bien différents, s'accordent pour confirmer cette formule : 1<sup>o</sup> le mode d'obtention de ce corps est à rapprocher de la réaction qui a été préconisée par certains auteurs pour la préparation du styrolène  $\alpha$ -bromé <sup>(2)</sup>.

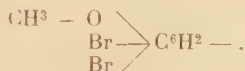


2<sup>o</sup> Hell et Bauer signalent une grande résistance de l'atome de brome latéral aux agents alcalins. C'est là un fait d'observation générale : les atomes d'halogènes en position  $\alpha$  par rapport aux groupements électronégatifs sont plus stables qu'en toute autre position et surtout qu'en position  $\beta$ . Cette question a été traitée avec détails à propos des bromobenzal-cétophénones. La résistance de Br aux alcalis manifeste que

<sup>(1)</sup> *Ber.*, t. XXXVI, p. 204 (1903). Ce renseignement m'a été fourni par M. TIEFENEAU à qui j'adresse mes remerciements.

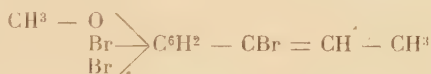
<sup>(2)</sup> Nous avons vu, page 52, que cette réaction fournit aussi une petite quantité de l'autre isomère.

cet atome d'halogène se trouve sous la protection immédiate du groupement fortement électro-négatif :



Enfin l'énergique autoxydation du composé indique, d'après la règle énoncée précédemment, une disposition très dissymétrique des groupements électro-négatifs : une semblable disposition ne peut être réalisée que par la fixation de Br et du reste arylé sur le même atome de carbone.

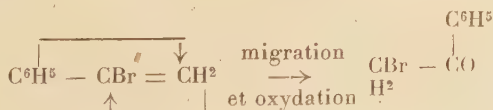
Il semble donc bien que la véritable formule du composé de Hell et Bauer soit :



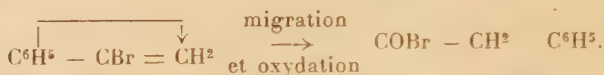
et l'autoxydation de cette substance est conforme à la règle de la migration électronégative.

#### B. — LA MIGRATION DE GROUPEMENTS ÉLECTRONÉGATIFS AUTRES QUE LES ATOMES D'HALOGENE

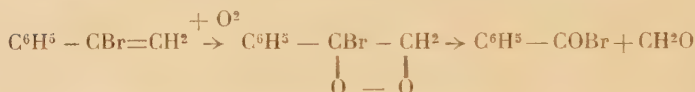
Nous n'avons observé jusqu'à présent que la migration d'atomes d'halogènes ; cependant, en toute rigueur, dans le cas du styrolène  $\alpha$ -bromé, on n'est pas absolument certain que ce n'est pas le groupement phényle qui a subi la migration, puisque la chaîne carbonée reste la même qu'il y ait eu ou qu'il n'y ait pas eu migration du phényle. Il est vrai, que le déplacement de ce groupement est bien improbable, car il faudrait dans ce cas, une migration simultanée des deux atomes d'hydrogène pour aboutir à la formule de la bromacétone :



Si la migration du phényle se produisait elle donnerait plus vraisemblablement le bromure de phénylacétyle



En réalité, j'ai constaté la formation simultanée d'un produit acide qui n'a pas été encore étudié à cause des quantités trop faibles qui en ont été obtenues. Ce produit peut être le bromure de phénylacétyle, ce qui manifesterait la migration du phényle, ou bien le bromure de benzoyle d'après le processus d'oxydation n° 2 (p. 96).



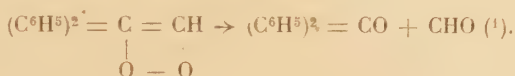
Je me propose d'élucider ultérieurement ce point, en opérant sur de plus grandes quantités.

Quoi qu'il en soit la question se pose de savoir si des groupements électronégatifs autres que les atomes d'halogène peuvent subir la migration au cours des processus d'autoxydation. Les groupements  $\text{NO}^2$ ,  $\text{SO}^3\text{H}$ ,  $\text{CO}^2\text{H}$ ,  $\text{C}^6\text{H}_5$ , etc., sont-ils susceptibles de céder leur place à l'oxygène ? On se rend compte, d'après ce qui précède, combien il sera difficile d'apporter une réponse précise : non seulement les corps étudiés devront posséder une constitution qui permette de mettre nettement en évidence la migration, mais encore, ils devront se prêter au mode d'oxydation favorable, le moins fréquent comme nous l'avons vu.

A ce point de vue la migration du phényle  $\text{C}^6\text{H}_5$  mérite d'attirer l'attention. Ce groupement s'est révélé comme susceptible de se déplacer le long d'une chaîne carbonée (1) : on connaît les belles recherches que M. Tiffeneau a consacrées à ce genre de migrations dans les composés les plus variés.

(1) J. BOUGAULT, *Bull. Soc. Chim.* (3), t. XXIII, p. 760 (1900) et t. XXV, p. 444 (1901). M. TIFFENEAU, nombreuses publications.

Il serait donc très intéressant de savoir si le phényle manifeste la même mobilité dans les phénomènes d'autoxydation que dans les réactions de M. Tiffeneau. Un composé se serait bien prêté à cette étude : c'est le diphenyléthylène dissymétrique  $(C^6H^5)^2 = C = CH$ . Malheureusement, par oxydation spontanée, il ne paraît fournir que des produits de dédoublement, d'après le processus n° 2,



Aucune autre réaction, à ma connaissance, ne permet d'établir la mobilité du phényle sous l'influence de l'oxygène libre. A plus forte raison sommes-nous contraints de reconnaître notre ignorance, en ce qui concerne les autres groupements électronégatifs.

Il y a là tout un domaine inconnu dont l'exploration ne peut être que du plus vif intérêt.

### C. — LA MIGRATION SÉLECTIVE

Quand deux atomes ou groupements électronégatifs se trouvent également sollicités d'abandonner leur place à l'oxygène, quel est celui qui se déplace le plus facilement ? Ici encore le défaut de documents ne permet pas d'apporter une réponse précise.

I. — *Cas de deux atomes d'halogène.* — Dans l'expérience de E. Demole et H. Durr sur le chlorobrométhylène  $CH^2 = CClBr$  les mobilités des atomes de chlore et de brome se trouvent opposées : ainsi que nous l'avons déjà signalé, page 106, les deux atomes se déplacent. Les auteurs ont eu l'impression que la migration du brome était prépondérante (2) ; mais, comme leur impression n'était appuyée sur

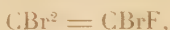
(1) M. TIFFENEAU, *Bull. Soc. Chim.* (3), t. XXVII, p. 1066 (1902).

(2) *Loc. cit.*, p. 1035.

aucun dosage, il n'est guère possible d'en faire état, et de conclure à une plus grande mobilité de brome.

Les expériences de F. Swarts sur les éthylènes fluobromes ne nous apportent pas plus de clarté. Ce savant considère comme générale la migration du brome; cependant certaines des migrations qu'il a observées donnent nettement l'avantage au fluor.

Citons l'autoxydation du tribromofluoréthylène.



corps dont la formule est certainement exacte: F. Swarts a constaté la formation de cinq parties de  $\text{CBr}^2\text{F}-\text{COBr}$  contre une partie de  $\text{CBr}^3 - \text{COF}$ . C'est donc le fluor surtout qui subit ici la migration.

En somme, contrairement à l'opinion de Swarts, il ne se dégage rien de net des expériences concernant le cas de deux halogènes. Il serait utile de reprendre ces réactions, en n'opérant que sur des corps de constitution rigoureusement établie; il faudrait, en outre, faire des titrages en s'entourant des plus grandes précautions pour éviter les causes d'erreur.

## II. — *Cas d'un halogène et d'un groupement arylé.* —

Si nous opposons, maintenant, un halogène et un groupement arylé, comme dans le styrène  $\alpha$ -bromé que j'ai étudié, le brome semble être plus mobile que le phényle. Mais, comme on l'a vu plus haut, ce résultat, bien que très vraisemblable, demande à être confirmé.

L'expérience de Hell et Bauer permettrait d'être très affirmatif si la constitution que j'ai proposée pour le composé étudié par ces auteurs était appuyée sur une vérification directe qui manque encore.

Nous devons donc réserver, pour le moment toute conclusion ferme.

## D. — LE MÉCANISME DE LA MIGRATION.

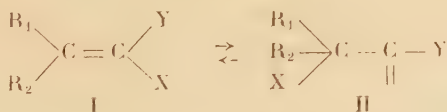
Nous allons nous demander, pour terminer, quel peut être le mécanisme de ce genre de migration.

On a trouvé (page 95) le résumé succinct de ce qui semble acquis sur le phénomène de l'autoxydation, j'ai donné en outre (page 96) les hypothèses les plus généralement admises par l'Ecole allemande pour expliquer les processus n° 2 et n° 3. Ces divers renseignements sont très insuffisants pour nous faire une idée du mécanisme de la migration par autoxydation.

Je vais essayer de rechercher à quel stade de la réaction se produit le déplacement du groupement migrateur. Je ne vois que trois alternatives, la migration peut : a) précéder, b) accompagner, ou enfin c) suivre la fixation de l'oxygène.

Essayons de nous représenter les stades successifs de la réaction dans chacune de ces alternatives.

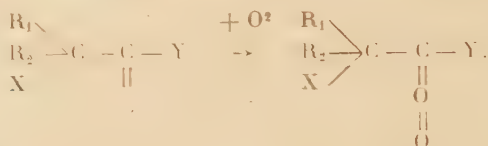
a) *Migration précédant la fixation de l'oxygène.* — Dans les exemples donnés plus haut d'autoxydation avec migration, on remarque la présence, sur le même atome de carbone, de deux atomes ou groupements électronégatifs, que nous désignerons par X et Y. Le voisinage de X et Y crée entre eux une répulsion <sup>(1)</sup> qui peut être suffisante pour amener l'expulsion du plus mobile des deux d'après le schéma



Il est de toute évidence que la transformation doit être limitée et même que la forme tautomère II ne doit généralement représenter à l'équilibre qu'une proportion infime de la masse totale du produit. Cette seconde forme tautomère sera présente

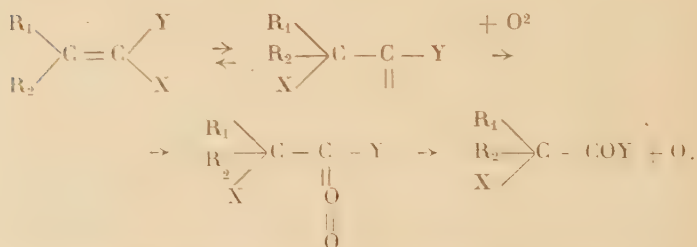
(1) L'effet de cette répulsion sera accru si les restes  $R_1$  et  $R_2$  exercent une attraction sur le groupement migrateur.

en trop faible quantité pour être décelable par les réactifs ordinaires; mais étant donnée sa grande réactivité, c'est elle surtout qui fixera l'oxygène.



L'équilibre entre les deux formes se trouvant ainsi rompu se rétablira par la production d'une nouvelle quantité de forme II, laquelle s'oxydera à son tour, et ainsi de suite, jusqu'à oxydation complète du produit.

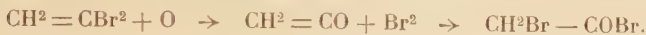
La réaction globale devra donc se représenter comme il suit :



Cette hypothèse offre l'avantage appréciable d'expliquer le fait, dont j'ai souligné déjà le caractère anormal, que la substitution, dans l'éthylène, de l'hydrogène par les halogènes semble augmenter l'affinité de la molécule pour l'oxygène. Elle rend compte également de la nécessité d'une distribution dissymétrique des groupements électronégatifs pour observer une autoxydation appréciable.

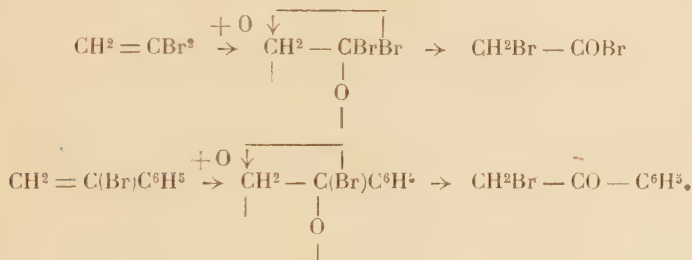
b) *Migration se produisant en même temps que la fixation d'oxygène.* — Dans cette hypothèse, l'oxygène déterminerait une sorte de déplacement du groupement électronégatif, analogue au déplacement dans les sels d'une base par une autre base ou d'un acide par un autre acide.

C'est à cette explication que s'est arrêté E. Demole<sup>(1)</sup>. L'autoxydation du dibrométhylène dissymétrique, parexemple, se produirait de la manière suivante :



Cette théorie n'étant pas applicable au styrolène  $\alpha$ -bromé ne doit pas être retenue.

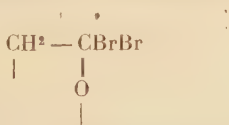
C'est également à cette hypothèse que me paraissent devoir être rattachées les conceptions de M. Tiffeneau<sup>(2)</sup>. Cet auteur a proposé d'interpréter la réaction de E. Demole et la mienne par des schémas analogues à ceux qu'il a utilisés pour les transpositions pinacoliques :



Ici l'oxygène interviendrait pour libérer seulement un atome de brome, lequel se fixerait aussitôt sur le carbone voisin dont une valence vient précisément d'être libérée.

La théorie de M. Tiffeneau offre le double avantage d'expliquer les faits connus d'autoxydation et de les rattacher à une autre catégorie de phénomènes.

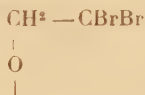
On pourrait cependant lui objecter qu'il est étrange devoir l'oxygène se fixer de préférence sur la partie de la molécule où il rencontre le moins d'affinités, alors qu'il a la liberté de choisir un point d'attache plus favorable. Par exemple le schéma



<sup>(1)</sup> *Bull. Soc. Chim.* (2), t. XXXIV, p. 206 (1880).

<sup>(2)</sup> *Bull. Soc. Chim.* (4), t. XXIX, p. 132 (1921).

semblerait *à priori* moins vraisemblable que le schéma



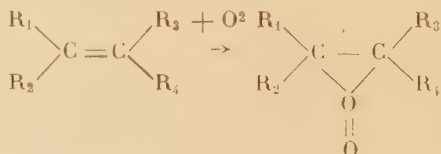
mais ce dernier implique la migration d'un atome d'hydrogène, ce qui est contraire à l'expérience.

Pour Wagner, au contraire, c'est l'hydrogène qui est la partie vulnérable de la molécule <sup>(1)</sup>; c'est cet élément qui s'oxyde en premier lieu. Mais cette explication est à rejeter depuis que Swarts a isolé des composés éthyléniques dépourvus d'hydrogène et qui sont autoxydables.

c) *Migration succédant à la fixation d'oxygène.* — Si l'on adopte cette troisième hypothèse, on considère qu'il y a d'abord une saturation de la double liaison par l'oxygène, suivie d'un regroupement des atomes de la molécule.

C'est cette manière de voir qui a été accueillie avec faveur par l'Ecole allemande <sup>(2)</sup>; elle est acceptée également par Swarts <sup>(3)</sup>. Pour ces auteurs l'oxydabilité est une conséquence directe de la non-saturation, et se trouve en rapport avec la capacité de fixation des halogènes.

D'après cette conception, il se formerait tout d'abord un peroxyde d'oxyde d'éthylène :

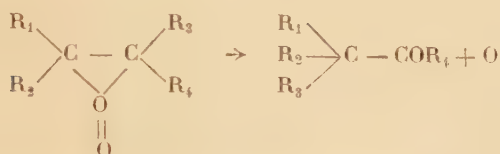


lequel après migration et dédoublement donnerait le produit définitif et de l'oxygène libre :

<sup>(1)</sup> *Ber.*, t. XXI, p. 3356 (1888).

<sup>(2)</sup> ENGLER et WEISBERG, STAUDINGER, ERDMANN, *loc. cit.*

<sup>(3)</sup> *Bull. Ac. R. de Belg.*, t. XXXVI, p. 549 (1898).



Une objection très sérieuse peut être faite : on ne conçoit pas pourquoi l'éthylène et un grand nombre de ses dérivés ne fixent pas l'oxygène libre, alors qu'ils manifestent une grande avidité pour divers autres réactifs : halogènes, acides halohydriques, etc.

Les trois sortes d'hypothèses que nous venons d'envisager peuvent être aussi bien combattues que soutenues : l'essentiel est qu'elles suggèrent des expériences nouvelles. Cependant l'hypothèse que j'ai émise sur la possibilité d'une autoxydation *consécutive* à la migration (page 113) me semble présenter quelques supériorités sur les deux autres, et je me propose de la soumettre à certaines vérifications.



## DEUXIÈME THÈSE

---

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

La détermination des poids atomiques par la méthode  
des rayons positifs.

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 11 juin 1921.

*Le Doyen de la Faculté des Sciences,*  
M. MOLLIARD.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

*Le Recteur de l'Académie de Paris,*  
P. APPELL.









